

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Marie THÉODORESCO

Licenciée ès Sciences physiques

1^{re} THÈSE. — Recherches à l'aide de l'Effet Raman sur les molybdates
et tungstates simples et complexes.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le juin 1942, devant la Commission d'examen.

MM. E. DARMOIS, *Président.*

VAVON

J. CABANNES } *Examineurs.*

PARIS

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1942

THÉODORESCO (Marie). — Recherches à l'aide de l'Effet Raman sur les molybdates et tungstates simples et complexes. — *Paris, Jouve et C^{ie}, 1942, in-8°, 104 p.*

Th. Sc. ph. Paris, 1942. N° 2861.

THÉODORESCO (Marie). — Recherches à l'aide de l'Effet Raman sur les molybdates et tungstates simples et complexes. — *Paris, Jouve et C^{ie}, 1942, in-8°, 104 p.*

Th. Sc. ph. Paris, 1942. N° 2861.

THÉODORESCO (Marie). — Recherches à l'aide de l'Effet Raman sur les molybdates et tungstates simples et complexes. — *Paris, Jouve et C^{ie}, 1942, in-8°, 104 p.*

Th. Sc. ph. Paris, 1942. N° 2861.

THÉODORESCO (Marie). — Recherches à l'aide de l'Effet Raman sur les molybdates et tungstates simples et complexes. — *Paris, Jouve et C^{ie}, 1942, in-8°, 104 p.*

Th. Sc. ph. Paris, 1942. N° 2861.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Marie THÉODORESKO

Licenciée ès Sciences physiques

1^{re} THÈSE. — Recherches à l'aide de l'Effet Raman sur les molybdates
et tungstates simples et complexes.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le juin 1942, devant la Commission d'examen.

MM. E. DARMOIS, *Président.*

VAVON

J. CABANNES } *Examineurs.*

PARIS

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1942

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyens honoraires . . M. MOLLIARD.

M. CH. MAURAIN.

Doyen M. P. MONTEL, *Professeur*, Théorie des fonctions.

Professeurs honoraires

Léon BRILLOUIN.
AUGER.
DANGEARD.
LESPIEAU.
VESSIOT.
PORTIER.
LAPIQUE.

G. BERTRAND.
Ch. FABRY.
Léon BERTRAND.
WINTREBERT.
DUBOSQ.
BOHN.
RABAUD.

CAULLERY.
CARTAN.
E. BOREL.
A. COTTON.
J. DRACH.
M. GUICHARD.
LABROUSTE.

PROFESSEURS



Charles PÉREZ . . . T	Zoologie.	TOUSSAINT	T	Technique Aéronautique.
L. BLARINGHEM . . T	Botanique.	M. CURIE		Physique (P. C. B.).
G. JULIA T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	G. RIBAUD T		Hautes températures.
C. MAUGUIN T	Minéralogie.	CHAZY T		Mécanique rationnelle.
A. DENJOY T	Géométrie supérieure.	GAULT		Chimie (P. C. B.).
L. LUTAUD T	Géographie physique et Géologie dynamique.	CROZE		Recherches physiques.
G. BRUHAT T	Physique.	DUFONT T		Théories chimiques.
E. DARMOIS T	Enseignement de Physique.	VALIRON T		Calcul différentiel et intégral.
A. DEBIERNE T	Physique générale et Radioactivité.	BARRABÉ		Géologie structurale et géologie appliquée.
A. DUFOUR T	Physique (P. C. B.).	MILLOT		Biologie animale (P. C. B.).
L. DUNOYER T	Chimie physique.	F. PERRIN		Théories physiques.
M. JAVILLIER . . . T	Chimie biologique.	VAYON T		Chimie organique.
Henri VILLAT . . . T	Mécanique des fluides et applications.	G. DARMOIS . . .		Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Ch. JACOB T	Géologie.	CHATTON T		Biologie maritime.
P. PASCAL T	Chimie générale.	AUBEL		Chimie biologique.
M. FRÉCHET T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.	J. BOURCART . . .		Géographie physique et Géologie dynamique.
E. ESCLANGON . . . T	Astronomie.	M ^{me} JOLIOT-CURIE .		Physique générale et Radioactivité.
H. BÉGHIN T	Mécanique physique et expérimentale.	PLANTEFOL		Biologie végétale (P. C. B.).
FOCH T	Mécanique expérimentale des fluides.	CABANNES T		Recherches physiques.
PAUTHENIER	Physique (P. C. B.).	GRASSÉ T		Zoologie (Evolution des êtres organisés).
De BROGLIE T	Théories physiques.	PRÉVOST		Chimie organique.
CHRÉTIEN	Optique appliquée.	BOULIGAND		Mathématiques.
PRENANT T	Anatomie et Histologie comparées.	CHAUDRON		Chimie (P. C. B.).
VILLEY	Mécanique physique et expérimentale.	WYART		Minéralogie.
COMBES T	Physiologie végétale.	TEISSIER		Zoologie.
GARNIER T	Application de l'analyse à la géométrie.	MANGENOT		Biologie végét. (P. C. B.).
PÉRÈS	Mécanique rationnelle.	P. AUGER		Physique.
HACKSPILL T	Chimie minérale.	MONNIER		Physiologie générale.
		PIVETEAU		Géologie.
		ROCARD		Physique.
		H. CARTAN		Calcul différentiel.

Secrétaire A. PACAUD.

Secrétaire honoraire . . . D. TOMBRCK

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

A MONSIEUR JEAN TISCA

A MONSIEUR CH. FABRY

Membre de l'Institut

A MONSIEUR E. DARMOIS

Professeur à la Sorbonne

A MONSIEUR J. CABANNES

Professeur à la Sorbonne.

Ces recherches ont été faites sous la direction de M. E. DARMOIS au laboratoire de Physique (Enseignement) de la Faculté des Sciences de Paris. Que mon Maître agrée l'expression de ma reconnaissance.

Je tiens à remercier tout particulièrement ici M. Charles FABRY, membre de l'Institut, dont l'accueil bienveillant et le soutien moral dans des circonstances parfois difficiles m'ont permis de réaliser ce travail.

Je remercie M. J. CABANNES qui a bien voulu s'intéresser à mes recherches et à mes résultats et dont les précieux conseils et les appareils prêtés m'ont rendu de grands services.

Que tous ceux qui m'ont aidée, reçoivent ici mes remerciements.

Au cours de ce travail, mes soucis matériels ont été partiellement soulagés par une bourse du fond Arconati-Visconti. Pour l'année en cours, je bénéficie d'une bourse du gouvernement français.

Je prie M. Jean TISCA, grâce auquel ma thèse a pu être imprimée, de trouver ici l'expression de ma gratitude pour l'inoubliable service qu'il m'a rendu.

ERRATA

Page 7 :

1° En raison des événements, l'imprimerie a un choix réduit de caractères. Les lettres : o, m, n, k , qui se trouvent à droite des lettres v ne sont que des indices ; les caractères qui leur eussent convenu manquent. Lire v indice m, n , etc...

2° Relation (2), première ligne, lire :

$$e^{2\pi i v m n t}$$

Tableau X :



Légende : $M_o O^{4--}$

Tableau IX :



Tableau VII :

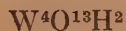
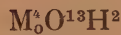


Tableau VI :



Tableau V :



Page 60 :



Recherches à l'aide de l'Effet Raman sur les molybdates et tungstates simples et complexes

INTRODUCTION

HISTORIQUE ET ABRÉGÉ DE THÉORIES SUR L'EFFET RAMAN

Prévu par la théorie quantique et ondulatoire quelques années avant la découverte expérimentale en 1928, l'Effet Raman est devenu très vite l'espoir des chercheurs. Nous rappellerons très brièvement quelques relations données par la mécanique quantique.

Un moment électrique variable est à l'origine des radiations émises par la molécule :

$$\vec{P}(t) = \sum_{mn} \sum \vec{P}(m, n) e^{2\pi i \nu_{mn} t} \quad (1)$$

Si la molécule est éclairée, ce moment est perturbé par le vecteur électrique $Z_0 \sin 2\pi \nu_0 t$ de l'onde incidente et devient avec une certaine approximation le suivant :

$$\begin{aligned} \vec{P}(t) = \sum_m \sum_n \left\{ \vec{P}(m, n) e^{2\pi i \nu_{mn} t} \right. \\ \left. + \frac{Z_0}{2\hbar} \sum_k \vec{P}(k, n) Z(m, k) \nu_{mk} \left[+ \frac{e^{2\pi i (\nu_0 + \nu_{mn}) t}}{\nu_{mk} + \nu_0} - \frac{e^{-2\pi i (\nu_0 - \nu_{mn}) t}}{\nu_{mk} - \nu_0} \right] \right. \\ \left. + \frac{Z_0}{2\hbar} \sum_k \vec{P}(m, k) Z(k, n) \nu_{kn} \left[- \frac{e^{2\pi i (\nu_0 + \nu_{mn}) t}}{\nu_{kn} + \nu_0} + \frac{e^{-2\pi i (\nu_0 - \nu_{mn}) t}}{\nu_{kn} - \nu_0} \right] \right\} \quad (2) \end{aligned}$$

où $X(m, n)$, $Y(m, n)$, $Z(m, n)$ sont les composantes du moment propre $\vec{P}(m, n)$ de la molécule.

La relation (2) exprime l'ensemble des radiations molé-

culaires, à savoir : les radiations ν_{mn} émises spontanément par la molécule, les radiations ν_o qui ont même fréquence que la radiation incidente et les radiations $\nu_o \pm \nu_{mn}$ du spectre Raman.

C'est par les différences d'énergie entre les divers états électroniques, discontinus, E_1, E_2, E_3 , etc... de la molécule et en faisant intervenir la probabilité de transition d'un état à l'autre que la mécanique ondulatoire explique l'Effet Raman.

Une théorie plus classique représente très simplement les propriétés optiques de la molécule par un *tenseur symétrique* ⁽¹⁾ ⁽²⁾ :

$$\begin{aligned} P &= a_{11} U + a_{12} V + a_{13} W \\ Q &= a_{21} U + a_{22} V + a_{23} W \\ R &= a_{31} U + a_{32} V + a_{33} W \end{aligned} \quad (3)$$

Si la molécule est rapportée à ses axes principaux, les relations (3) deviennent :

$$P = AU, \quad Q = BV, \quad R = CW \quad (4)$$

où A, B, C sont les *réfractivités principales* qui interviennent dans bon nombre de relations.

Les auteurs ont encore considéré l'*ellipsoïde des réfractivités* ⁽¹⁾ :

$$a_{11}u^2 + a_{22}v^2 + a_{33}w^2 + 2a_{23}vw + 2a_{31}wu + 2a_{12}uv = 1$$

dont le centre est arbitraire. Rapportée aux axes principaux de la molécule, l'équation de l'ellipsoïde devient :

$$Au^2 + Bv^2 + Cw^2 = 1 \quad (5)$$

Après avoir constaté que la variation de fréquence $\pm n_i$ subie par la fréquence excitatrice N coïncide presque toujours avec l'une des fréquences fondamentales n_i des oscillations intra-moléculaires, des physiciens comme J. Cabannes ⁽³⁾ et J. Rocard, ont assimilé l'Effet Raman à un

1. G. Placzek, Intensität und Polarisation der Ramanschen Streustrahlung mehratomiger Moleküle. *Z. f. Physik.*, 70, 1931.

2. J. Cabannes, *An. de Phys.*, t. 17-18, 1932, p. 285.

3. J. Cabannes, *An. de Phys.*, t. 17-18, 1932, p. 285.

phénomène de battement entre le mouvement vibratoire exciteur de fréquence N et le mouvement propre de la molécule de fréquence n_i .

Au problème optique, les auteurs ont ajouté un problème de mécanique classique qu'ils ont résolu.

Le tenseur désigné par $[\alpha]$ est fonction de chacune des coordonnées normales q_i qui déterminent la position relative des noyaux. Les déformations étant petites, on peut exprimer une des oscillations fondamentales de la manière suivante :

$$[\alpha] = [\alpha_o] + \left[\frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right]_o q_i \quad \text{avec} \quad q_i = Q_i \cos 2 \pi n_i t$$

et par suite, le moment $\vec{\mathcal{M}}$, induit par la force électrique incidente $\vec{\Sigma}$, s'écrit :

$$\begin{aligned} \vec{\mathcal{M}} = [\alpha] \vec{\Sigma} = [\alpha]_o \vec{\Sigma}_o \sin 2 \pi N t + \frac{1}{2} Q_i \left[\frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right]_o \vec{\Sigma}_o \sin 2 \pi (N + n_i) t \\ + \frac{1}{2} Q_i \left[\frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right]_o \vec{\Sigma}_o \sin 2 \pi (N - n_i) t \end{aligned}$$

expression qui montre que la raie Raman $N \pm n_i$ est produite par le tenseur dérivé $\left[\frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right]$ alors que la raie diffusée sans changement de longueur d'onde, N , est donnée par $[\alpha]$.

On voit donc qu'on peut attribuer chaque Raie Raman observée à l'une des oscillations fondamentales du système moléculaire étudié. Une fois les éléments de symétrie de la molécule au repos introduits dans le problème des oscillations intramoléculaires, les physiciens ont cherché à établir des classifications. On peut ainsi, *indépendamment de toute hypothèse sur les forces intramoléculaires*, arriver rapidement à des conclusions sur les architectures moléculaires.

On démontre que le nombre de fréquences fondamentales distinctes d'une molécule à S atomes est de $3S - 6$. Le nombre de raies Raman ne doit pas être supérieur à $3S - 6$. Il peut être inférieur lorsque deux ou trois fréquences coïncident pour des raisons de symétrie. C'est alors la *dégénéres-*

cence. D'où les deux règles de sélection suivantes puisque les propriétés optiques de la molécule peuvent être exprimées soit par un tenseur symétrique soit par un ellipsoïde.

Règles de Sélection suivant que l'on considère le tenseur $[\alpha]$ ou bien l'ellipsoïde des réfractivités :

1° Une fréquence fondamentale est inactive dans la diffusion lorsque le tenseur $[\alpha]$ ne dépend pas de l'une des coordonnées normales q_i ;

2° Une fréquence fondamentale est inactive dans la diffusion si elle laisse fixe l'ellipsoïde des réfractivités.

Cependant, il ne suffit pas de connaître le nombre de raies Raman donné par une molécule pour en construire le modèle stéréochimique. Il est bon de savoir en outre, quel est l'état de polarisation de chacune de ces raies, étant donné que la polarisation des raies Raman est en relation étroite avec le type des vibrations intramoléculaires auxquelles elles correspondent. Ces vibrations peuvent être symétriques, anti-symétriques ou dégénérées par rapport aux éléments de symétrie de la molécule. L'ellipsoïde des réfractivités et le tenseur dérivé, permettent de résoudre le problème.

A condition de prendre comme axes de coordonnées ceux de la molécule au repos, le moment induit pendant une oscillation principale déterminée par la coordonnée normale q devient :

$$\begin{cases} P = (A + \epsilon_{11}q) U + \epsilon_{12}q V + \epsilon_{13}q W \\ Q = \epsilon_{21}q U + (B + \epsilon_{22}q) V + \epsilon_{23}q W \\ R = \epsilon_{31}q U + \epsilon_{32}q V + (C + \epsilon_{33}q) W \end{cases}$$

Et on a pour réfractivités principales de la molécule déformée, les racines de l'équation en S :

$$\begin{vmatrix} A + \epsilon_{11}q - S & \epsilon_{12}q & \epsilon_{13}q \\ \epsilon_{21}q & B + \epsilon_{22}q - S & \epsilon_{23}q \\ \epsilon_{31}q & \epsilon_{32}q & C + \epsilon_{33}q - S \end{vmatrix} = 0$$

A condition de se limiter aux termes du 1^{er} ordre en q , on en tire les conclusions suivantes :

1^o Si l'oscillation fondamentale ne modifie pas les coefficients longitudinaux, l'ellipsoïde oscille ou tourne sans se déformer ;

2^o Si l'oscillation fondamentale modifie les coefficients longitudinaux sans faire apparaître de coefficients transversaux, l'ellipsoïde se déforme sans osciller ; il conserve toujours les mêmes directions principales ⁽¹⁾.

D'autre part, le facteur de dépolarisation ρ d'une raie Raman s'exprime en fonction de la réfractivité moyenne a' et de l'anisotropie b' qui se rapportent au tenseur dérivé

$\left[\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right]$ dont il a été question plus haut :

$$\rho = \frac{6 b'^2}{45 a'^2 + 7 b'^2}$$

On en tire les règles de polarisation énoncées par J. Cabannes.

1^o Si, au cours d'une oscillation fondamentale de la molécule, l'ellipsoïde des réfractivités oscille ou tourne sans se déformer, la réfractivité moyenne de la molécule ne change pas. Dans ces conditions, a' est nul et ρ vaut $\frac{6}{7}$.

2^o Si l'ellipsoïde des réfractivités se déforme, a' n'est plus nul et le facteur de dépolarisation peut prendre une valeur quelconque entre 0 et $6/7$.

Ces règles conduisent à l'importante conclusion suivante :

Les oscillations qui ne conservent pas tous les éléments de symétrie de la molécule au repos, c'est-à-dire les oscillations antisymétriques et les oscillations dégénérées conduisent à un facteur de dépolarisation d'environ $6/7$.

Au contraire, les oscillations qui conservent tous les éléments

ments de symétrie de la molécule au repos produisent des raies Raman dont le facteur de dépolarisation est inférieur à $\frac{6}{7}$. Ce sont les raies polarisées.

La connaissance du nombre de raies Raman polarisées d'un système étudié est indispensable pour la détermination de ce système.

AVANT-PROPOS

Puisque l'on est d'accord pour admettre :

1^o Qu'à chaque raie Raman correspond une des oscillations fondamentales de la molécule ;

2^o Que l'état de polarisation de la raie permet de caractériser l'oscillation (symétrique ou pas) qui l'a produite ;

3^o Que des classifications des oscillations fondamentales par rapport aux éléments de symétrie de la molécule ont été faites ;

L'effet Raman semblait tout indiqué pour l'étude des corps à l'état cristallin et en solutions aqueuses.

Mon travail est le commencement de recherches qui auraient besoin d'être étendues pour arriver vraiment à des conclusions dans la plupart des cas que j'ai envisagés. Certaines substances dont j'aurais beaucoup voulu prendre le spectre Raman m'ont fait défaut jusqu'ici.

Les complexes tartrométalliques ont attiré l'attention des chimistes et des physiciens depuis de longues années. Notre premier but fut de voir quelles étaient les relations entre les raies Raman des complexes en question et celles des corps entrant en composition. Ces complexes m'ont amenée à l'étude de quelques-uns des molybdates et des tungstates en solutions aqueuses et à l'état cristallin et l'intérêt que ces substances ont suscité s'est poursuivi en grandissant. C'est par eux que nous allons commencer.

CHAPITRE I

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

1. Montage utilisé généralement.

Mon montage est classique. Comme le spectrographe dont j'ai disposé est très peu lumineux, j'ai cherché à éviter le plus possible les pertes de lumière par absorption. J'ai utilisé le faisceau diffusé perpendiculairement au faisceau incident.

Un condenseur projette l'image de l'arc à vapeur de mercure dans le milieu dont on veut avoir le spectre Raman. Une seule lentille se trouve sur le faisceau diffusé par la substance étudiée. Cette lentille est située à peu près au double de sa distance focale à partir du centre de la substance et de la fente du spectrographe.

2. Spectrographes.

a) J'ai utilisé généralement le spectrographe à F/8 construit par la Société Générale d'Optique. Ce n'est qu'exceptionnellement, lorsque j'ai voulu connaître la dépolarisation des raies Raman de quelques substances types, que j'ai pris un spectrographe plus lumineux.

Revenons au spectrographe dont je me suis le plus servi : il s'agit d'un appareil qui permet d'obtenir une image spectrale plane. C'est pourquoi le travailleur n'a pas à faire varier l'inclinaison suivant la région spectrale que l'on veut étudier. Ce spectrographe est peu lumineux. L'objectif de chambre a une distance focale de 400 mm. environ

et un diamètre de 50 mm. Le spectrographe a deux prismes et sa dispersion vers 4358 Å est environ de 18 Å par mm. et vers 4800 Å elle est de 27 Å par mm. environ. C'est donc une assez bonne dispersion. Le spectre est incliné de 13° sur l'axe optique et sa planéité est réalisée à 0,1 mm. près.

b) Pour l'étude de la dépolarisation des raies Raman j'ai disposé momentanément d'un spectrographe plus lumineux, ouvert à F/5,5, avec le montage réalisé au laboratoire de Recherches de Physique par J. P. Mathieu.

3. Montage pour l'étude de la dépolarisation des raies Raman.

On sait que les vibrations parallèles à l'arête du prisme sont moins bien transmises que les vibrations perpendiculaires. Les prismes du spectrographe avaient leurs arêtes verticales. L'incidence sur leur face était voisine de l'incidence brewstérienne. Le but poursuivi dans le montage de polarisation était de transformer les vibrations verticales en vibrations horizontales mieux transmises.

Le montage dont je me suis servi comptait sur le faisceau diffusé une *bilame* 1/2 onde de mica clivé (elle était 1/2 onde pour 0,45 μ environ). Dans l'une des lames, les lignes neutres, x , y , étaient dirigées l'une suivant la verticale et l'autre suivant l'horizontale. Dans l'autre lame, elles étaient à 45° des premières. Les vibrations que nous appellerons suivant l'usage I et i , la première étant la vibration verticale et la seconde la vibration horizontale, étaient transmises sans changement de direction par la première lame (Fig. 1). La seconde transformait la vibration verticale en horizontale et vice-versa. Un polariseur placé après la bilame avait sa section principale horizontale (Fig. 2). On projetait la bilame sur la fente du spectrographe.

4. Radiations excitatrices.

La raie indigo, 4358 Å, a servi dans la plupart des cas comme radiation excitatrice. J'ai eu quelquefois recours aussi à la raie violette 4047 Å. Comme les cristaux sont généra-

lement très diffusants, leur spectre Raman a été souvent obtenu de la manière suivante : la radiation excitatrice 4358 Å, très fortement diffusée, était en partie absorbée par un filtre approprié. Ce procédé réduisait considérablement

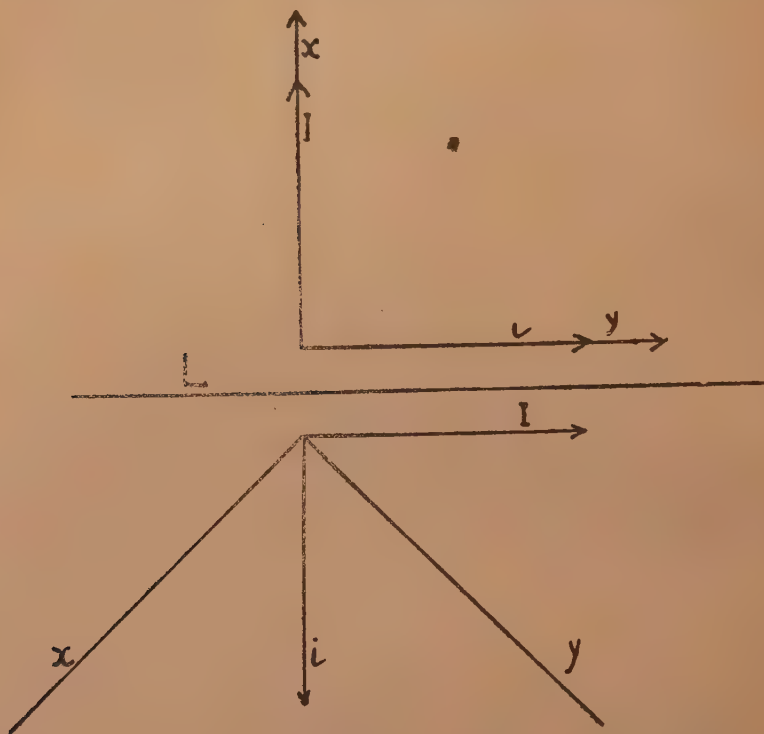


FIG. 1

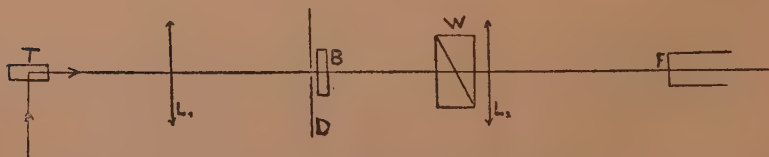


FIG. 2

T : substance à étudier ; L_1 , L_2 : lentilles ; D : diaphragme ; B : bilame 1/2 onde ; W : polariseur ; F : fente du spectrographe.

les temps de pose, car la raie 4358 Å, atténuée, était encore plus intense que la raie 4047 Å non atténuée.

Certains clichés vérificateurs ont été obtenus sans utilisation de filtre optique.

Exceptionnellement des essais ont été faits avec la radiation verte 5460 Å.

5. Filtres optiques.

J'ai cherché à approprier les filtres optiques aux différents cas qui se présentaient.

Quand les substances à étudier étaient peu diffusantes, des solutions de nitrite de potassium étaient employées pour absorber en grande partie la radiation 4047 Å et le fond continu de l'arc dans la région choisie.

Lorsque les produits soumis à l'étude offraient une diffusion plus grande, le filtre à la Rhodamine, d'après le procédé Sannié⁽¹⁾, avait la préférence.

Quand les substances étaient très diffusantes et c'était presque toujours le cas des cristaux, je combinais deux filtres : l'un au $\text{CCl}_4 + \text{I}$, absorbant de la radiation 4358 Å, était placé sur le faisceau excitateur ; l'autre, au nitrite de potassium, était mis devant la fente du spectrographe. Comme l'excitation avec la radiation 4047 Å exigeait avec mon spectrographe un temps de pose de l'ordre d'une centaine d'heures, j'ai modifié la méthode connue. Suivant les cas, je faisais varier les quantités d'iode par rapport à celles de CCl_4 de façon à exciter encore avec la radiation 4358 Å. Je gagnais ainsi en temps de pose qui se trouvaient réduits de l'ordre du tiers et même du quart. Je ne me suis jamais fixé *a priori* la concentration de l'iode dans CCl_4 , car l'intensité des radiations diffusées par les substances soumises à l'étude variait sur une gamme très étendue. Je modifiais donc suivant les cas la proportion d'iode. Pour cela, je commençais par faire une évaluation visuelle de l'intensité du spectre provenant des radiations diffusées et ensuite seulement je préparais mon filtre optique.

1. Sannié, C. R., 1936, p. 1042.

Exceptionnellement, j'ai fait usage de quelques verres solides, les verres Schott.

6. Plaques photographiques.

Les plaques Super-Fulgur et aussi les plaques Ilford ont été utilisées au cours de ce travail.

7. Sources de radiations.

Des brûleurs Gallois en quartz et à tube horizontal, spécial pour effet Raman, ont été utilisés. La lampe qui m'a surtout servi a un spectre de raies particulièrement riche entre 4916 et 4750 Å. J'ai donc été obligée d'être très prudente dans l'attribution des raies observées.

8. Réglages.

Le procédé utilisant le principe du retour inverse de la lumière, préconisé par J. Cabannes, a été uniquement employé. C'est la manière sûre pour mettre au point l'image du centre de la substance à étudier.

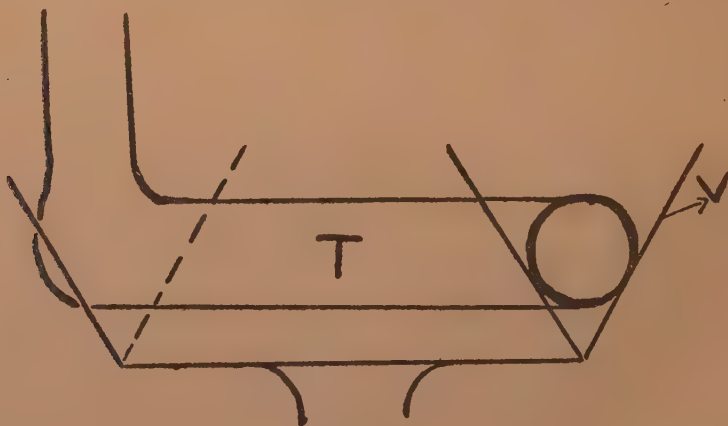


FIG. 3.

Une petite lame horizontale (Fig. 3), limitée aux deux extrémités par un V vertical et désigné par V sur la figure, était rendue fixe après les réglages. Elle permettait ainsi de repérer la bonne position du tube Raman T, qui pouvait

être retiré et remis au cours d'une même pose, puisque son support ne bougeait pas et que la mise au point avait été faite par rapport à celui-ci.

Pour ce qui concernait le montage de polarisation, l'image de la fente du spectrographe était d'abord mise au point sur la bilame $\frac{1}{2}$ onde et ensuite au centre du support terminé en forme de V.

9. Mesures.

Chaque substance a été étudiée à l'aide de plusieurs clichés. Souvent, différents échantillons de la même substance étaient utilisés. Autant que possible, les plaques étaient développées aux environs de 18° C et gardées dans le révélateur un minimum de 6 minutes.

a) *Repérage des raies.* — De nombreux enregistrements photographiques ont été faits au microphotomètre enregistreur de Chalonge et Lambert ⁽¹⁾. Les maxima nets ont été pointés au $\frac{1}{2}$ Å près.

J'ai fait aussi des mesures visuelles au comparateur. Dans ce cas, j'ai repéré le centre d'une raie à l'aide d'une courbe d'étalonnage avec la même précision. J'ai donné les résultats en nombre d'ondes au centimètre.

Dans les deux cas je me suis servi de courbes d'étalonnage faites à l'aide de l'arc au fer. Une correction relative à chaque cliché ou bien à chaque enregistrement était faite en prenant la distance entre deux mêmes raies du mercure sur la plaque ou bien sur l'enregistrement et sur la courbe d'étalonnage. Quoique les prismes ne soient pas très grands, leur dispersion variait notablement pendant les chaleurs de l'été.

b) *Dépolarisation des raies.* — Seuls des résultats d'ordre qualitatif peuvent être donnés. D'ailleurs le but principalement poursuivi dans ces expériences était le décompte des raies polarisées ou non polarisées et ces résultats sont nets.

A titre d'essai, j'ai utilisé pour faire des mesures quan-

1. Chalonge et Lambert, *Rev. opt.*, 5, 1926, p. 404 et C. R., 180, 1925, p. 924.

titatives la méthode de Donzelot ⁽¹⁾ sans en être satisfaite. Voici en quelques mots de quoi il s'agit : Donzelot suppose que pour des temps de pose égaux, les intensités des spectres continus sont proportionnelles à la largeur de la fente du spectrographe. On photographie ainsi une série de spectres continus obtenus chacun avec une ouverture de fente différente. Méthode attrayante parce que très simple : un métromètre et une lampe à verre opalin suffisent, mais les résultats obtenus sont décevants. C'est pourquoi je préfère m'abstenir de donner des valeurs numériques du facteur de dépolarisation $\rho = \frac{i}{I}$.

10. Procédé utilisé pour obtenir le spectre Raman des poudres cristallines.

Les ampoules destinées à l'étude des solutions ont servi également à celles des poudres cristallines. Les réglages étaient un peu plus délicats. C'est à cette occasion surtout que j'ai eu recours à un jeu de filtres de concentrations très différentes : Iode + tétrachlorure de carbone et nitrite de potassium. Des poudres amorphes ont donné des spectres parfois incomplets comme ceux que j'ai obtenus avec le sulfate de calcium que la maison Rhône-Poulenc a mis gracieusement à ma disposition. Les raies fines sont noyées par le fond continu de diffusion. D'autres substances, comme les poudres jaunes des anhydrides : WO_3 , H_2O et $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et la poudre verte de WO_3 , extrêmement fines, constituent une masse colorée qui laisse passer fort peu de lumière. Il ne m'a pas été possible d'obtenir leur spectre Raman que j'avais beaucoup désiré avoir. Aussi les conclusions tirées de l'ensemble de mon travail se ressentent du manque des spectres que je n'ai pu obtenir.

11. Purifications des produits.

Les substances soumises à l'étude de l'Effet Raman ont été purifiées avec beaucoup de soins. Les produits utilisées

1. Donzelot, thèse Nancy, 1936.

directement ou indirectement provenaient de la maison Rhône-Poulenc. Les cristaux achetés étaient recristallisés. J'ai utilisé les procédés des cristallisations fractionnées et celui des cristallisations troublées. Pour effectuer ces opérations, l'eau distillée a été seule utilisée. J'ai préféré ne pas avoir recours à d'autres produits comme l'alcool.

12. Distillations de l'eau.

Les premiers rinçages et les premières purifications étaient faits à l'eau monodistillée. Les recristallisations qui s'en suivaient et les solutions dont le spectre Raman allait être pris étaient faites avec de l'eau qui avaient subi une plus parfaite purification.

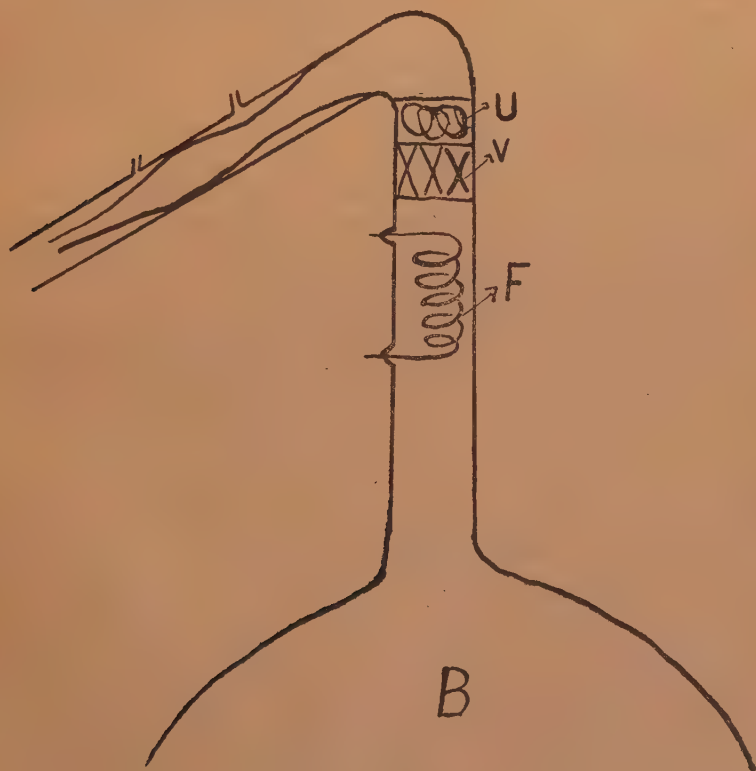


FIG. 4

Au début de ce travail, j'ai utilisé le procédé classique de purification chimique par le permanganate et la baryte suivie d'une quatrième distillation.

Par la suite j'ai utilisé, après l'avoir modifiée d'après les conseils de E. Darmois, une installation déjà réalisée au laboratoire (1). Depuis je n'ai plus jamais eu recours au premier procédé et voici le second (Fig. 4) :

L'eau monodistillée est chauffée électriquement dans le ballon B. En montant, la vapeur rencontre une température élevée due à une spirale F en nichrome chauffé au rouge presque vif. La vapeur passe ensuite sur un filtre U en coton de verre qui repose sur du pyrex pilé V. A cet endroit, la colonne ascendante est entourée d'un manchon en papier d'amiante pour éviter la condensation de la vapeur là. Le réfrigérant est oblique par rapport à toute la colonne ascendante qui précède.

13. — Filtrations.

Des soins particuliers ont été apportés aux filtrations des solutions. Le liège et le caoutchouc ont été soigneusement évités. J'ai essayé différents procédés de filtration. Les filtres en verre fritté et les cellules en collodion ont été utilisés de préférence. Ces cellules étaient faites par moi-même. Elles étaient fixées à leur partie supérieure qui se trouvait collée autour d'un manchon en pyrex par le procédé suivant : aussitôt retirée du moule, lavée et essuyée, la poche en collodion était introduite à l'intérieur du manchon ouvert à ses deux extrémités. La partie supérieure de la cellule, retournée au dessus du bord du verre, revenait joindre à l'extérieur le col de celui-ci. Du collodion liquide était versé à cet endroit. Le collodion de la poche était ainsi suffisamment collé au verre. La cellule supportait le poids de la solution à filtrer. Toute ficelle était évitée de cette façon.

Certaines solutions ont été filtrées sur du verre fritté n° 4 ou bien à l'aide de cellules en collodion (2,5 %) sans utiliser

1. L. Lafourcade, Diplôme d'Etudes S. Paris, 1935, n° 602.

des différences de pression. Mais pour arriver à des filtrations rapides, un petit appareil en pyrex, démontable, m'a permis de filtrer soit avec le verre fritté n° 5 soit avec les poches en collodion en faisant intervenir des différences de pression (Fig. 5). Tout contact direct avec le caoutchouc à vide était évité grâce à la boule de sûreté B dont la partie inférieure effilée était destinée à recevoir les grains de poussière que le caoutchouc pour vide pouvait introduire. Les différentes parties de l'appareil tenaient par des rodages R, qui suffisaient pour maintenir une pression réduite dans le flacon A. Le filtre F, est à verre fritté M, sur la figure.

Exceptionnellement il m'est arrivé de me limiter à filtrer une solution sur une épaisseur de quatre à cinq couches de papier-filtre Durrieux sans cendre.

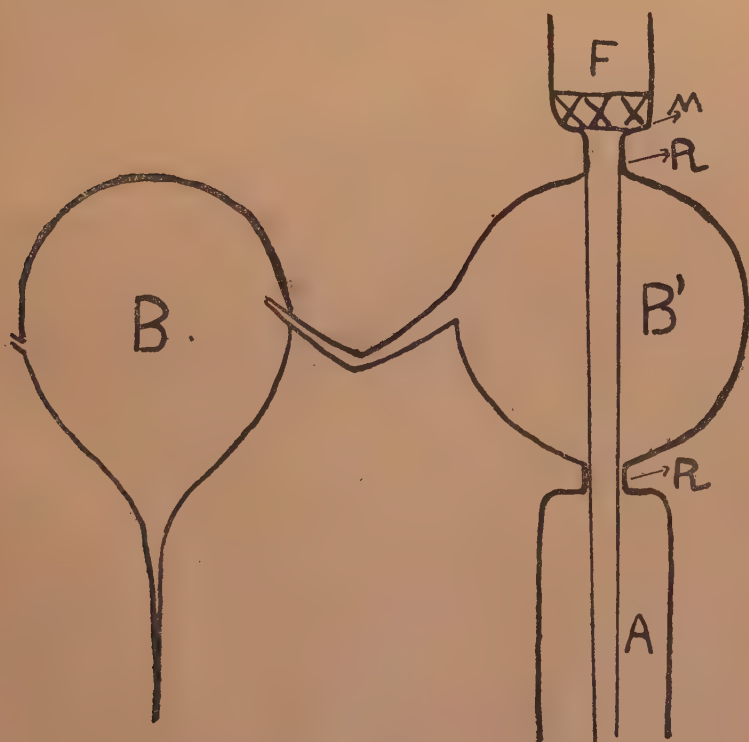


FIG. 5

CHAPITRE II

MOLYBDATES ET TUNGSTATES NEUTRES

C'est au cours de recherches dont il sera question chapitre VI que j'ai été amenée à poursuivre systématiquement, autant que les moyens du laboratoire me l'ont permis, les études par Effet Raman des sels minéraux dont je venais de me servir dans un but secondaire.

I

SELS HYDRATES A L'ÉTAT CRISTALLIN

A. — *Molybdate et tungstate neutres de sodium.*

1. Généralités.

a) *Solutions aqueuses.* — Mon attention avait été attirée par l'aspect du spectre Raman d'une part assez singulier et d'autre part commun aux sels neutres suivants : le molybdate ⁽¹⁾ ⁽²⁾ et le tungstate ⁽³⁾ ⁽⁴⁾ de sodium hydratés. Une raie forte ressemblant à une raie du mercure accompagnait une bande floue et beaucoup moins intense, située du côté des petites longueurs d'onde et présentant un seul maximum d'intensité (tableau IV). Par la suite, nous sommes arrivés à voir cette bande détriplée ou décadruplée, à l'aide des clichés donnant séparément les deux vibrations horizon-

1. Mlle Marie Théodoresco, C. R., 206, 1938, p. 753.

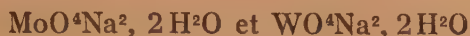
2. E. Darmois et Mlle Marie Théodoresco, C. R., 208, 1939, p. 1308.

3. Mlle Marie Théodoresco, C. R., 203, 1936 p. 668 et 204, 1937 p. 1649.

4. Mlle Marie Théodoresco, C. R., 210, 1940, p. 175.

tales et verticales, *i* et I (tableaux I et II). Ce paquet de raies se trouve dans une région voisine quand on passe des molybdates aux tungstates. Les spectres de ces deux sels ont encore une bande éloignée du paquet dont il vient d'être question. Elle est située du côté de la raie excitatrice (tableaux I, II et IV).

Les sels dont il s'agit sont les dihydrates :



procurés par la maison Rhône-Poulenc. Avant de nous en servir pour prendre les spectres Raman, ces corps étaient purifiés par cristallisations fractionnées et quelquefois aussi par cristallisations troublées. Nous avons toujours obtenu les mêmes spectres Raman.

Comme J. Gupta (1) et Venkatesvaran (2) avaient entamé une polémique au sujet du nombre des raies Raman de ces spectres et de leur interprétation, des clichés ont été pris avec ou sans filtre optique, en faisant varier les temps de pose, et nous n'avons jamais retrouvé les fréquences dont parle Venkatesvaran, à savoir : 241 cm^{-1} pour MoO^{4-} et 452 cm^{-1} pour WO^{4-} . Par contre, nous ne sommes pas de l'avis de J. Gupta pour ce qui concerne l'interprétation des fréquences respectives.

Afin de pouvoir discuter sur des bases expérimentales, nous avons entrepris des études par effet Raman :

1° Sur les cristaux de ces mêmes sels neutres ;

2° Sur des sels neutres anhydres dont l'anion était toujours MoO^{4-} ou bien WO^{4-} . Les états cristallins et les solutions aqueuses de ces sels anhydres nous ont donné des spectres Raman intéressants ;

3° Sur la dépolarisation des raies Raman obtenues avec les solutions de ces sels.

b) *Cristaux*. — Les spectres des substances à l'état cristallin ont été pris très simplement : aucune modification n'a été introduite dans notre matériel. Celui qui a servi à

1. J. Gupta, *Indian J. Phys.*, 12, 1938, p. 223.

2. *Proc. Ind. Acad. Sci.*, 7, 1938, p. 144.

prendre les spectres des solutions a également servi à obtenir ceux des cristaux. Seuls, les filtres optiques ont été appropriés et nous avons surtout utilisé les doubles filtres iode + tétrachlorure de carbone et nitrite de potassium. Des concentrations très différentes d'iode dans le tétrachlorure nous ont permis de réussir les clichés quelle que fût la diffusion parasite donnée par les cristaux.

2. Spectre Raman du Molybdate neutre de Sodium.



(Rhomboèdres aigus d'après Swanberg, Struve).

L'aspect du spectre Raman du molybdate neutre de sodium à l'état cristallin est le même que celui du molybdate neutre de sodium en solution aqueuse. On peut dire que ces spectres sont les mêmes à quelques cm^{-1} près.

Les oscillations symétriques du groupement MoO_4^{--} ne subissent pas de variation quand on passe d'un état à l'autre du molybdate neutre de sodium ; elles ont pour fréquence : 897 cm^{-1} dans les deux cas. Pour ce qui concerne les bandes, les maxima donnés par les enregistrements micro-photographiques ont été pointés et comparés. Ces maxima sont nets aussi bien dans un cas que dans l'autre. Nous verrons plus loin qu'il n'en est pas du tout ainsi pour les solutions quand les spectres *i* et *I* sont pris séparément. Mais nous comparons en ce moment des spectres pris dans les mêmes conditions : les deux vibrations *i* et *I* se combinent pour donner un seul spectre aussi bien dans le cas des solutions que dans celui des cristaux. Les maxima de la bande qui accompagne la raie symétrique diffèrent à peine de quelques cm^{-1} : 839 cm^{-1} pour les solutions et 833 cm^{-1} pour les cristaux. En dehors du paquet caractéristique, la fréquence 316 cm^{-1} qui donne le maximum de la deuxième bande du spectre des solutions se retrouve en la fréquence 321 cm^{-1} qui est le maximum de la bande correspondante des spectres des cristaux. Cette bande est assez nettement dédoublée sur les enregistrements microphotographiques des spectres

du molybdate neutre de Na à l'état cristallin en 321 et 329 cm^{-1} .

Discussion. — Nous nous trouvons donc bien en présence d'une individualité bien définie en solution aqueuse, individualité qui *est la même* que celle de l'état cristallin du molybdate neutre de sodium. Il s'agit sûrement de l'ion MoO_4^{4-} avec deux molécules d'eau de cristallisation. Elles sont maintenues dans le voisinage de MoO_4^{4-} par le champ des ions sodium quand le corps est à l'état cristallin. Ces molécules semblent constituer une espèce d'eau de saturation autour de l'ion en solution. Les quelques cm^{-1} de différence enregistrés entre les maxima des bandes des deux états du sel, ne peuvent indiquer, me semble-t-il, qu'un très léger accrochage de molécules d'eau secondaires, attirées peut-être même par les deux premières, celles qui font partie de l'eau de cristallisation du sel.

Les spectres Raman d'un molybdate anhydre, le molybdate neutre de potassium, vont nous donner d'autres renseignements sur la structure de l'anion MoO_4^{4-} . Nous pouvons affirmer pour le moment que l'individualité de l'ion MoO_4^{4-} , $2 \text{H}_2\text{O}$ est conservée en solution aqueuse. La concentration de nos solutions a été en général de 7/3 de molécules grammes au litre.

3. Spectre Raman du tungstate neutre de Sodium.

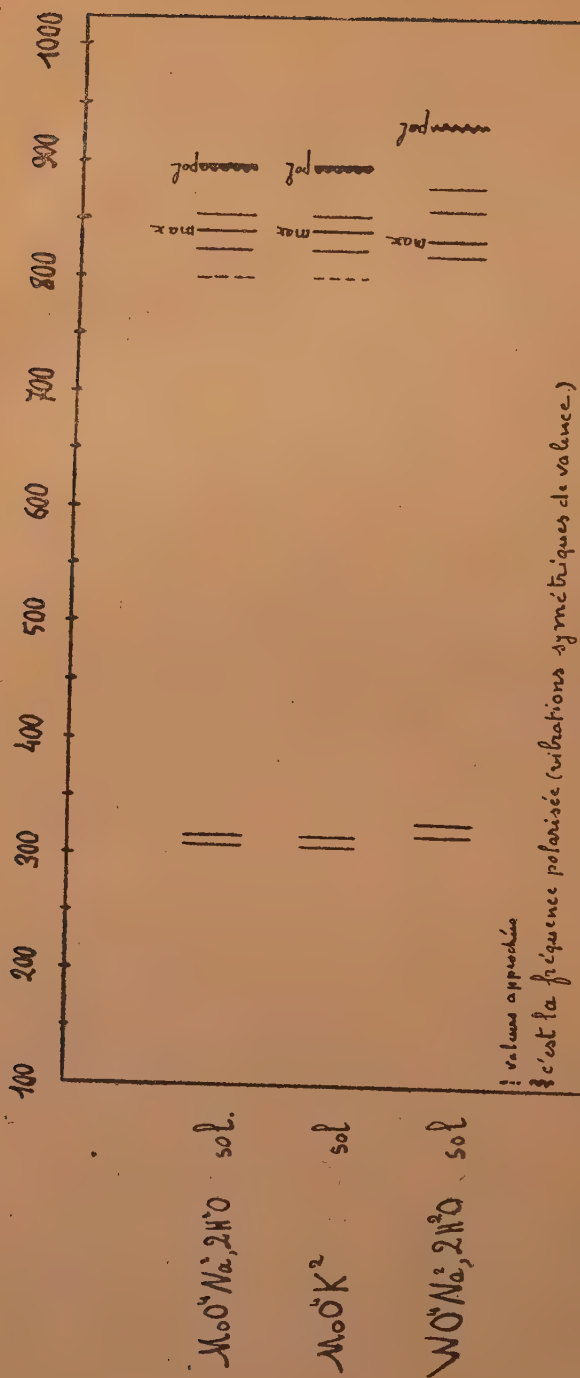


Cet hydrate cristalliserait en tablettes orthorombiques.

L'aspect tout à fait général du spectre Raman du tungstate neutre de Sodium à l'état cristallin est le même que celui du spectre Raman du tungstate neutre de Sodium à l'état aqueux.

Mais si nous entrons dans les détails du spectre des cristaux, ce n'est plus une bande que nous voyons à côté de la très forte raie due aux oscillations symétriques de l'édifice, mais trois raies dont une, la plus forte et la plus nette des trois, celle qui est donnée par la fréquence Raman 839 cm^{-1} correspond à la fréquence 833 cm^{-1} qui marque le

TABLEAU I



Spectres Raman en cm^{-1} calculés à l'aide des spectres i et I^* pris séparément. Les bandes se décomposent en raies dont le facteur de dépolarisation $\rho = \frac{i}{I}$ est différent. La raie la plus intense donne le maximum de la bande (désigné sur le tableau par max.) sur les spectres qui sont la somme : $i + I$. Remarquer que la bande qui accompagne la raie symétrique, polarisée, se décompose en quatre raies quand les spectres i et I sont pris séparément.

* $i c'$ est la vibration qui s'effectue dans le plan horizontal.
 $I c'$ est la vibration qui s'effectue dans le plan vertical.

maximum de la bande des spectres Raman du tungstate neutre de sodium à l'état aqueux. Les 2 autres raies ont environ pour fréquences 882 et 897 cm^{-1} . Remarquons que cette bande des spectres du tungstate de sodium en solution est à son tour détriplée sur les clichés donnant séparément les spectres *i* et *I* et sur les enregistrements correspondants. Mais pour le moment nous laissons de côté cette question, étant donné que je tiens à comparer tout d'abord des spectres pris *dans les mêmes conditions*, c'est-à-dire uniquement ceux qui sont la résultante des deux vibrations *i* et *I* superposées.

Discussion. — Par conséquent, nous pouvons dire comme dans le cas du molybdate neutre de sodium que *l'individu WO^{4-} hydraté est bien défini en solution aqueuse*. Comparé à l'ion MoO^{4-} , il a peut être à l'état dissous une capacité d'hydratation supérieure à celle de l'ion MoO^{4-} , ou bien au contraire à l'état cristallin l'ion WO^{4-} est moins déformé par les deux molécules d'eau d'hydratation que ne l'est l'ion MoO^{4-} , mais les deux états : cristallin et aqueux de l'ion hydraté WO^{4-} doivent être très ressemblants. Notons une différence de quelques cm^{-1} entre les raies symétriques 935 et 931 cm^{-1} de l'état cristallin et de l'état aqueux alors qu'il n'y en avait aucune dans le cas du molybdate neutre de sodium. Le maximum de la bande de fréquences faibles par rapport au reste du spectre : 334 cm^{-1} pour les cristaux et 324 cm^{-1} pour les solutions, varie dans le même sens que celui des molybdates quand on passe de l'état cristallin à l'état aqueux.

Comme pour le molybdate neutre de sodium, nous pouvons dire que l'individualité de l'ion WO^{4-} est conservée quand le sel passe de l'état cristallin à l'état dissous.

II

SELS ANHYDRES A L'ÉTAT CRISTALLIN

A. — *Molybdate neutre de Potassium.*

a) *Généralités.* — Nous avons choisi comme molybdate neutre anhydre, celui de potassium qui a pour formule :

MoO_4K_2 . Le produit commercial ne nous ayant pas donné satisfaction, nous avons préparé nous-mêmes du molybdate neutre de potassium, que nous avons estimé pur, en partant d'une solution de paramolybdate d'ammonium du commerce à laquelle nous avons ajouté la quantité théorique de potasse caustique et nous avons chassé l'ammoniac par ébullition.

b) *Spectre Raman des solutions aqueuses.* — Les solutions aqueuses de ce produit donnent à quelques unités Raman près le même spectre que celui obtenu avec les solutions de molybdate de sodium. La fréquence 894 cm^{-1} des oscillations symétriques est quasi la fréquence 897 cm^{-1} trouvée pour le molybdate neutre de sodium en solution. Les maxima des bandes qui se correspondent pour les deux sels ont les mêmes fréquences Raman : 839 et 316 cm^{-1} .

Nous concluons qu'en solution aqueuse, l'ion MoO_4^{4-} a une individualité qui est toujours la même. Elle est indépendante de l'état cristallin du molybdate neutre qui peut être anhydre ou hydraté suivant le cation. Nous pouvons dire qu'il y a une limite d'hydratation pour l'ion MoO_4^{4-} et nous l'appellerons « *capacité limite d'hydratation* ». Elle doit être assez voisine de deux molécules d'eau. En solution, d'autres molécules d'eau peuvent s'y accrocher indirectement et plutôt par l'intermédiaire des deux premières, de sorte que la structure de l'ion cristallin n'en est pas sensiblement atteinte. C'est pourquoi un molybdate neutre hydraté à l'état cristallin et les solutions aqueuses des molybdates neutres quels qu'ils soient, hydratés ou anhydres à l'état cristallin, ont des fréquences Raman équivalentes.

c) *Spectre Raman des cristaux* : (prismes hexagonaux d'après Delafontaine). — Si la disposition générale du spectre Raman de l'ion MoO_4^{4-} anhydre est la même que celle du spectre de l'ion MoO_4^{4-} hydraté, une différence notable est à signaler. Nous ne voyons plus une bande large et floue à côté de la très forte raie que nous attribuons aux vibrations symétriques du système. A la place de la bande on remarque deux raies fines 821 et 851 cm^{-1} .

Leur intensité au point de vue qualitatif est de l'ordre de celle de la bande à laquelle elles se substituent. D'autre part, signalons que la fréquence 887 cm^{-1} des oscillations symétriques de l'ion anhydre est légèrement inférieure à la fréquence correspondante 894 cm^{-1} de l'ion hydraté. Or, j'estime que dans le cas des raies à maxima tout à fait nets, l'erreur commise en faisant les repérages est au plus de $3\text{ à }4\text{ cm}^{-1}$. Il me semble donc que nous pouvons dire que les fréquences attribuées aux oscillations symétriques diffèrent vraiment de quelques cm^{-1} . D'ailleurs, par superposition des clichés, on constate qualitativement que les raies correspondantes sont sensiblement décalées.

Le maximum de la bande de moindre fréquence a pour valeur dans le cas des cristaux 313 cm^{-1} .

Discussion. — Nous pouvons donc conclure à partir de ces résultats, que l'ion anhydre MoO_4^{4-} a une structure quelque peu différente de celle de l'ion hydraté. Mais cette différence n'est pas radicale. Si nous attribuons à l'ion anhydre MoO_4^{4-} une structure à peu près tétraédrique sans que le tétraèdre soit parfait, je crois que nous pouvons dire que l'ion MoO_4^{4-} hydraté forme encore une espèce de tétraèdre plus ou moins déformé.

B. — Tungstates neutres anhydres.

1) Tungstate neutre de Strontium : WO_4Sr .

a) *Généralités.* — Pour des raisons d'ordre technique, nous avons choisi comme sel anhydre le tungstate neutre de Strontium (¹). Même s'il est préparé par voie humide, ce sel cristallise anhydre d'après la littérature. Il est très peu soluble dans l'eau et c'est pourquoi nous n'avons pas pris son spectre en solution. Nous avons obtenu le tungstate neutre de Strontium à l'état de poudre au laboratoire d'après Lefort (¹) en mélangeant la quantité théorique d'acétate de Strontium avec la quantité théorique de tungstate neutre de sodium, chacun dissous séparément dans l'eau.

1. Lefort, *An. Chim. Phys.*, 5^e série, 17, 1879, p. 470.

TABLEAU II

Molybdates [et tungstates neutres. Résultats donnés en cm⁻¹.

						Paquet caractéristique de fréquences				
MoO ⁴ Na ² , 2H ² O	sol	308 c	316			799 c ?	824 c	839 m	853 c	897 p
»	cris		321	329				833 m		897 p
MoO ⁴ K ²	sol	308 c	316			799 c ?	824 c	839 m	853 c	894 p
»	cris		313				821		851	887 p
WO ⁴ Na ² , 2H ² O	sol	318 c	329				819 c	833 m	858 c	931 p
»	cris		334	344				839 m	882	935 p
WO ⁴ Sr	cris		334					839 m	856	924 p
WO ⁴ Ca	cris		332	344				fond continu		906 p

p : polarisée.

m : maximum d'intensité d'une bande.

c : composantes obtenues en prenant séparément les spectres *i* et *l*.

b) *Spectre Raman des cristaux*. — Les cristaux étant extrêmement fins, les spectres sont difficiles à obtenir. Le nôtre est analogue dans sa disposition à celui du tungstate neutre de sodium : un quadruplet avec les fréquences 924 cm^{-1} , 882 cm^{-1} , 856 cm^{-1} , 839 cm^{-1} et la bande dont le maximum a pour fréquence 334 cm^{-1} . Or le tungstate neutre de sodium est hydraté, tandis que celui de strontium est anhydre. Ajoutons que le fond continu gêne beaucoup l'examen du spectre du tungstate neutre de strontium aux environs de la raie symétrique.

2) Tungstate neutre de Calcium : WO_4Ca (Scheelite).

a) *Généralités*. — Étudié aux rayons X par Végard : « Tétragonalbipyramidal class ». La liaison élémentaire contient huit molécules de WO_4Ca (voir page 36).

b) *Spectre Raman des cristaux*. — Nous avons essayé aussi d'avoir le spectre du tungstate neutre de calcium qui nous a été gracieusement procuré par la maison Rhône-Poulenc. Malheureusement, ce sel se présente sous forme de poudre blanche extrêmement fine, de sorte que nous avons rencontré énormément de difficultés pour prendre les spectres Raman. La raie due aux oscillations symétriques du système est très nette sur les clichés que nous avons obtenus. Elle a pour fréquence 906 cm^{-1} . Il ne m'est pas possible d'étudier, sur les clichés que j'ai, la région à côté de cette raie et qui m'intéresse spécialement. Elle est noyée dans le fond continu. C'est pourquoi je ne donne que la fréquence des oscillations symétriques du système et celles de la bande isolée qui se dédouble en 332 et 344 cm^{-1} , et ce n'est d'ailleurs pas une exception pour ce sel.

Discussion : La question se présente comme pour les molybdates neutres : les ions WO_4^{--} , qu'ils soient hydratés ou en solutions aqueuses, ont une individualité bien définie. Cette individualité ne doit pas être très différente de celle de l'ion WO_4^{--} anhydre. Les deux molécules d'eau de cristallisation de l'ion cristallin hydraté déforment peut-être moins l'édifice du groupement WO_4^{--} (anhydre) que ne le font

celles du groupement MoO^{4-} . Cette hypothèse est la conséquence de ce que nous venons de voir.

En effet, la région la plus sensible aux molécules d'eau paraît être celle qui accompagne la raie symétrique (le tout forme le paquet caractéristique). L'anion MoO^{4-} cristallin hydraté ou en solution aqueuse a une large bande à cet endroit du spectre alors que l'anion MoO^{4-} anhydre présente deux raies bien nettes à la place de la bande. La différence en est moins frappante quand on passe de l'anion anhydre WO^{4-} à celui hydraté.

III

1. Etude de la Dépolarisation des Raies Raman.

Les clichés et les enregistrements obtenus avec les vibrations i et I , séparément (tableaux I et II), ont fini de nous fixer dans nos hypothèses sur l'état de l'ion cristallin hydraté et de l'ion en solution, par rapport à celui de l'ion cristallin anhydre quand il s'agit des molybdates et des tungstates neutres. Les trois états ne doivent pas être bien différents entre eux. Une structure de fond, commune, doit être plus ou moins déformée suivant que l'ion est anhydre ou hydraté à l'état cristallin, ou bien en solution. En voici les raisons : nous avons étudié la dépolarisation des raies de solutions de tungstate neutre de sodium, de molybdate neutre de sodium et de molybdate neutre de potassium. Nous constatons *une seule raie polarisée* pour chacune de ces substances ; c'est la raie très forte comparable à une raie du spectre de mercure. Rappelons la fréquence de cette raie : 897 et 894 cm^{-1} pour les molybdates de sodium et de potassium et 931 cm^{-1} pour le tungstate neutre de sodium. L'examen approfondi des enregistrements microphotométriques des clichés donnant séparément les spectres i et I , nous a permis de constater que la bande qui se trouve à côté de la très forte raie polarisée est formée de plusieurs raies dont l'état de polarisation est différent. Il en résulte que sur les clichés où les spectres sont la résul-

tante des spectres *i* et I superposés, on ne voit plus qu'une bande large. La raie de moindre dépolarisation constitue le maximum de la bande. En effet, nous retrouvons dans le groupe des quatre raies au moins qui forment cette bande, une qui est due à la fréquence 839 cm^{-1} quand il s'agit des molybdates et une raie qui résulte de la fréquence 833 cm^{-1} lorsqu'il est question des tungstates. Les maxima des bandes sont dûs aux mêmes fréquences.

Remarquons que les deux fréquences 824 et 853 cm^{-1} qui encadrent la fréquence 839 des molybdates hydratés ou en solution (spectres *i* et I pris séparément), correspondent aux fréquences 821 et 851 cm^{-1} du molybdate neutre de potassium à l'état cristallin anhydre (spectre où les vibrations *i* et I sont superposées). Nous repérons encore une quatrième raie donnée par la fréquence 799 cm^{-1} environ.

La bande large due aux faibles fréquences semble se dédoubler au moins sur les enregistrements des spectres donnant séparément *i* et I. Très probablement cette bande est multiple.

Si nous passons aux tungstates neutres de sodium en solution, les enregistrements nous permettent de repérer à côté de la raie polarisée, comme dans le cas des molybdates, quatre raies dues aux fréquences 819 et $833, 858, 878\text{ cm}^{-1}$ environ. A part la fréquence 833 équivalente de la fréquence qui donne le maximum de la bande, la concordance entre les trois fréquences et celles du tungstate à l'état cristallin est moins bonne. Le spectre est assez diffus à cet endroit et les repérages manquent de précision. La bande large, donnée par les fréquences faibles, semble au moins se dédoubler, comme dans le cas des molybdates, avec les fréquences 318 et 329 cm^{-1} . Elle est très probablement multiple.

2. Discussion.

Malgré quelques différences de détail, si j'ose parler ainsi, la structure de l'ion anhydre ne doit pas être très différente de celle de l'ion cristallin hydraté et de celle de l'ion en solution aussi bien dans le cas des molyb-

dates que dans celui des tungstates. Ce doit être un *tétraèdre plus ou moins irrégulier et plus ou moins déformé*: Mo ou bien W au centre et les O aux quatre sommets. Les molécules d'eau contribuent à déformer le tétraèdre de l'ion anhydre, mais ne le détruisent probablement pas, comme le voudrait J. Gupta. Elles pourraient réduire les éléments de symétrie, ce qui augmenterait le nombre de raies et cette hypothèse pourrait surtout être envisagée pour les molybdates. En effet, rappelons que les clichés et les enregistrements microphotographiques donnant séparément *i* et I nous ont permis de nous rendre compte que la bande large et floue accompagnant la raie polarisée est formée d'au moins 4 raies alors que les spectres de l'ion MoO_4^{4-} anhydre (*i* et I superposés) ont seulement 2 raies très nettes à la place de la bande. Pour ce qui concerne les tungstates, le manque de netteté à cet endroit du spectre, du tungstate de strontium surtout, ne nous autorise pas à affirmer l'exactitude de l'hypothèse dont il vient d'être question. On pourrait émettre encore une deuxième hypothèse qui consisterait à admettre que les molécules d'eau ne s'accrocheraient pas de la même manière à tous les ions MoO_4^{4-} et WO_4^{4-} anhydres. Cela nous amènerait à supposer que les tétraèdres subiraient des déformations qui ne seraient pas exactement les mêmes pour tous. Il y aurait dans une solution des tétraèdres différents et au moins deux formes dérivées de la structure anhydre de l'ion. D'où, 4 raies au lieu des deux que nous observons pour l'ion anhydre.

En tous cas, je crois que l'hypothèse de la forme tétraédrique est celle sur laquelle on peut vraiment s'arrêter. Végard⁽¹⁾ trouve pour la Scheelite, tungstate neutre de calcium qu'il a étudiée aux rayons X, que chaque atome W est entouré de 4 atomes d'oxygène dont les centres sont placés aux coins d'un tétraèdre qui est en quelque sorte *comprimé* dans la direction de l'axe *c* du cristal. Chaque atome Ca est en contact avec huit atomes O et chaque O touche deux atomes Ca, un atome W et deux autres atomes O. Végard

1. By L. Végard, *Philosophical Magazine*, 1926, t. I, p. 1177.

termine son article en disant que les sels MoO^4Ca , MoO^4Ba , WO^4Pb , MoO^4Pb , WO^4Ba ont une structure analogue à celle de la Scheelite.

Puisque le tétraèdre peut être écrasé quand le sel est anhydre, *à fortiori*, me semble-t-il, lorsque le sel est hydraté. Quant à un changement radical de structure, comme le passage de la forme tétraédrique à symétrie T_d à la forme octaédrique à symétrie O_h , j'estime que ce n'est pas le cas. Une pareille perturbation devrait amener d'autres changements dans les fréquences que ceux que nous avons signalés. Rappelons que les vibrations symétriques ont des fréquences qui diffèrent de moins de 10 cm^{-1} quand on compare l'ion MoO^{4-} anhydre à l'ion MoO^{4-} hydraté. Les maxima de la bande de petite fréquence due probablement aux oscillations de déformation du système sont quasi les mêmes pour les deux états anhydre et hydraté de l'ion MoO^{4-} . La différence sensible entre les deux spectres consiste à voir à la place des deux raies fines qui accompagnent la raie symétrique, une bande formée en réalité d'au moins 4 raies dont la dépolarisation est suffisamment différente pour qu'on ne voie plus qu'une bande quand les deux vibrations i et I ne sont pas séparées, mais superposées pour donner un seul spectre. Nous insistons de préférence sur l'ion MoO^{4-} car nous avons pu opérer avec un molybdate anhydre à l'état cristallin et très soluble dans l'eau. Les tungstates neutres anhydres que j'ai été obligée d'employer ne sont pas solubles dans l'eau de sorte que la comparaison ne peut être faite qu'avec des ions WO^{4-} dont le cation n'est pas le même.

Nous avons essayé d'appliquer les relations données par Radakovic dans l'hypothèse des forces centrales appliquées à un tétraèdre. Les résultats trouvés ne peuvent convenir, car nous avons abouti à une valeur négative de la force qui maintient les liaisons $\text{Mo} - \text{O}$ et $\text{W} - \text{O}$. Or, nous cherchons une force d'attraction et non de répulsion. Ces résultats viennent à l'appui de l'hypothèse d'un tétraèdre écrasé, plus ou moins déformé, de sorte que des relations qui ont pour point de départ un tétraèdre régulier ne peuvent convenir.

On pourrait chercher une valeur approchée de l'amplitude de vibration de O suivant le trait de valence qui relie O soit à W, soit à Mo *sans même faire intervenir dans les calculs la force qui en est cause*. Pour cela, nous aurons recours à la raie polarisée parce que durant les oscillations symétriques qui donnent cette raie, l'atome central est supposé fixe. Je suis partie des deux relations suivantes, toutes deux exprimant l'énergie :

avec : $U = \text{énergie utilisée}$ $U = 1/2 m \omega^2 a^2 \rightarrow$ (1) équation de la mécanique classique.

$m = \text{masse mobile}$

$\omega = \text{la pulsation}$

$a = \text{l'amplitude.}$

$U = 1/4 \hbar \nu \rightarrow$ (2) équation donnant le quantum d'énergie.

avec : $\hbar = \text{constante de Planck}$

$\nu = \text{la différence entre la fréquence incidente } \nu_0 \text{ et la fréquence émise } \nu_1$

J'ai égalé (1) et (2) et j'ai tenu compte des relations suivantes :

$\omega = 2 \pi / T = 2 \pi \nu$ et $n = 1/\lambda = \nu/c$

avec : $C = \text{vitesse de la lumière}$

$T = \text{période de vibration}$

$N = \text{nombre d'Avogadro.}$

On en tire :

$$a = 1/2 \sqrt{\hbar N/2 m \pi^2 C n} \quad (3)$$

La force qui fait osciller O le long du trait de valence n'intervient pas dans l'expression (3) trouvée. Ce calcul ne peut donner qu'une valeur approchée parce que nous avons divisé le quantum d'énergie par 4, ce qui admet qu'un quantum d'énergie égal est utilisé par chacun des O, or ce n'est pas le cas puisque les tétraèdres sont certainement déformés.

Nous remarquons sur le tableau [III] que l'amplitude de l'oscillation de O le long du trait de valence Mo-O est maximum quand l'ion MoO_4^{4-} est anhydre. Au contraire, l'énergie absorbée par l'ion pour effectuer l'oscillation symétrique est minimum lorsque l'ion est anhydre. La force résultante qui maintient la liaison Mo — O est aussi minimum. Cette comparaison est moins aisée à faire avec les ions WO_4^{4-} ,

car nous avons été obligés d'utiliser des tungstates dont les cations des sels anhydres étaient différents de ceux des sels hydratés. Malgré cela, une variation analogue peut être signalée.

Nisi ⁽¹⁾ fait remarquer à propos de la fréquence des oscillations symétriques, que celle-ci croît avec le nombre atomique dans le sous-groupe *a* du groupe VI de la classification périodique :

CrO^4Na^2	MoO^4Na^2	WO^4Na^2
855	898	931

et qu'elle diminue lorsque le nombre atomique croît dans le sous-groupe *b* du groupe VI :

SO^4Na^2	SeO^4Na^2	TeO^4Na^2
979	830	648

et moi j'ajoute : les différences de fréquence quand on passe d'un élément à l'autre du sous-groupe *a* sont de : 30 à 40 cm^{-1} . Ces différences sont de 150 à 180 cm^{-1} quand on passe d'un élément à l'autre du sous-groupe *b*.

En résumé, le quantum d'énergie $h\nu$ prélevé sur la radiation incidente augmente avec le nombre atomique dans le sous-groupe *a* et diminue dans le sous-groupe *b*.

D'après la théorie quantique concernant les électrons de valence, les éléments du sous-groupe *a* ont pour état quantique *n* du Cr au W : $n = 4$, $n = 5$ et $n = 6$; l'état quantique *k* ⁽²⁾ est le même pour tous. En d'autres termes ; le Cr a un seul électron de valence appelé : 4*s* ; le Mo en a également un seul nommé 5*s* et le W en a deux, désignés chacun : 6*s*. En suivant le même ordre pour ces éléments, les orbites décrites par leurs électrons sont des ellipses de plus en plus aplaties. Or quand la trajectoire d'un électron est une ellipse très aplatie, celui-ci est plus fortement attaché au noyau que dans le cas d'une ellipse peu aplatie ; il l'est encore moins dans le cas d'un cercle. La trajectoire d'une ellipse très aplatie a certaines de ses parties très proches du noyau.

1. Nisi : P. Zeeman Veranderingen, p. 261.

2. *k* : nombre quantique azimutal ; *n* = nombre quantique principal ; $n = k + n'$ avec n' = nombre quantique radial.

TABLEAU III

Molécules		Liaisons	ν (cm ⁻¹)	a (Å)
MoO ⁴ Na ² , 2H ² O	sol	Mo — O	897	0,03417
MoO ⁴ Na ² , 2H ² O	cris	Mo — O	897	0,03417
MoO ⁴ K ²	sol	Mo — O	894	0,03423
MoO ⁴ K ²	cris	Mo — O	887	0,03437
WO ⁴ Na ² , 2H ² O	sol	W — O	931	0,03354
WO ⁴ Na ² , 2H ² O	cris	W — O	935	0,03347
WO ⁴ Sr	cris	W — O	924	0,03367
WO ⁴ Ca	cris	W — O	906	0,034

Les éléments du sous-groupe *b* ont pour état quantique *n* du S au Te : *n* = 3, *n* = 4 et *n* = 5. L'état quantique *k* prend pour tous les mêmes valeurs 1 et 2. En d'autres termes, le soufre a 6 électrons de valence dont deux électrons notés : 3 *s* chacun et 4 électrons appelés : 3 *p* chacun ; le Se a également 6 électrons de valence dont deux électrons 4*s* et 4 électrons 4 *p* et le Te a aussi 6 électrons de valence dont 2 électrons 5*s* et 4 électrons 5 *p*. Les trajectoires de ces électrons sont des ellipses plus ou moins aplaties ;

Pour l'oxygène, *n* = 2 et *k* prend les deux valeurs 1 et 2. Autrement dit, l'oxygène a 6 électrons de valence dont deux électrons 2*s* et 4 électrons 2*p*. Les orbites 2*p* sont des cercles et les deux trajectoires 2*s* sont des ellipses peu aplaties ; l'oxygène est un élément très déformable et très déformant à cause des *orbites de ses électrons* ; ceux-ci sont relativement peu liés au noyau ;

Si l'on admet que les liaisons entre atomes se font par les électrons de valence, on est conduit à penser que dans le cas des éléments du sous-groupe *a*, ce sont les atomes

d'oxygène qui fournissent des électrons et les atomes Cr, Mo et W qui en acceptent. *Les groupements moléculaires formés ont, par conséquent, des liaisons dues à des électrons dont les niveaux d'énergie sont les mêmes quand on passe du Cr au Mo et du Mo au W.* Les électrons de valence de ces éléments (Cr, Mo, W) introduiraient plutôt une certaine dissymétrie dans la structure des groupements formés. Ceci amènerait les conclusions auxquelles s'arrête Végard : le tétraèdre est écrasé dans la direction de l'axe *c* du cristal. Les modifications introduites ainsi dans les groupements formés quand on passe d'un élément à l'autre du sous-groupe *a*, amèneraient dans les fréquences symétriques respectives des différences petites : de 30 à 40 cm^{-1} par rapport à celles que l'on trouve pour le sous-groupe *b* : de 150 à 180 cm^{-1} . A mon sens, on pourrait attribuer l'augmentation du quantum d'énergie absorbé par le groupement pour effectuer les oscillations symétriques, à l'action électrostatique qui doit se faire sentir de plus en plus du Cr au W, puisque le nombre d'électrons et par suite la charge du noyau augmentent avec le nombre atomique. Une augmentation de la force d'attraction ou bien de la force de répulsion doit également gêner les oscillations de O le long du trait de valence.

Au contraire, dans le cas des éléments du sous-groupe *b*, on est conduit à penser que ce sont *les électrons de ces éléments qui assurent totalement ou partiellement les liaisons à l'intérieur du groupement formé.* Comme les orbites de ces électrons sont des ellipses qui s'aplatissent à mesure que l'on avance dans la série du sous-groupe, les liaisons électroniques doivent différer d'un élément à l'autre et par suite nous trouvons pour la vibration symétrique des différences de fréquences de l'ordre 150 à 180 cm^{-1} , remarque que ne fait pas Nisi. A mesure que l'on avance dans la série du sous-groupe *b*, les liaisons sont de moins en moins serrées, puisque les électrons qui les assurent sont de plus en plus fortement liés aux noyaux respectifs. D'autre part, la répulsion électrostatique à l'intérieur du système doit être de moins en moins forte du Se au Te pour les mêmes raisons

d'orbites et par conséquent d'énergie. *Les couplages entre les atomes d'O et chacun des éléments du sous-groupe b doivent être de plus en plus lâches.* Par conséquent, l'action d'attraction ou bien de répulsion électrostatique doit se faire sentir de moins en moins. Il en résulterait des chutes considérables dans le quantum d'énergie nécessaire pour assurer les vibrations symétriques du système.

CHAPITRE III

I. — PARAMOLYBDATES

1. Paramolybdate d'ammonium ⁽¹⁾

(Molybdate d'ammoniaque).

a) *Généralités.* — Après les molybdates neutres, notre intérêt s'est porté sur les paramolybdates. Le sel courant du commerce, le molybdate d'ammoniaque, a d'abord été choisi par nous. Avant de nous en servir, nous le faisons recristalliser une ou deux fois dans l'eau. Quelques précautions s'imposaient pour dissoudre les cristaux : l'eau était portée au préalable à l'ébullition et versée ensuite sur les cristaux. S'il se forme un léger précipité, on filtre.

b) *Spectre Raman des solutions aqueuses.* — De nombreux clichés du sel en solutions aqueuses plus ou moins concentrées ont été pris. Jamais une différence quelconque n'a été trouvée en passant de l'un à l'autre de ces clichés. Les solutions de paramolybdates d'amm., surtout étudiées à la concentration d'un $\frac{1}{3}$ de molécule gramme au litre, renferment donc des *ions bien définis et stables*, car nos poses ont porté sur des temps variés et les solutions étaient plus ou moins fraîches. Leur spectre Raman est *différent* de celui des corps neutres (Tableaux IV et V). Du côté de la raie excitatrice on voit *deux* bandes moyennes qui frappent à première vue et dont les maxima ont pour fréquences 211 cm^{-1} et 349 cm^{-1} . La première de ces bandes paraît plus forte que la seconde. En plus de ces bandes il y a des raies et des

1. Mlle M. Théodoresco, C. R., t. 206, p. 753, 1938.

bandes très faibles et dont le repérage est imprécis ; j'en donne les valeurs approchées : 293 cm^{-1} et 431 cm^{-1} . Cette région du spectre devient plus nette lorsqu'il s'agit des cristaux de paramolybdate d'am. On a vu que les spectres des molybdates neutres ont dans la même région une seule bande, assez forte, qui semble se dédoubler particulièrement lorsque les spectres *i* et *I* sont pris séparément.

Le *paquet* de raies du paramolybdate d'am. en solution est également *différent* de celui des molybdates neutres. Son aspect n'est pas le même et il est décalé en bloc du côté des grandes fréquences Raman. Il s'étale moins sur la longueur du spectre ; la raie et la bande qui le composent sont plus rapprochées l'une de l'autre. La raie symétrique, polarisée, est *unique*. Elle est due à la fréquence 938 cm^{-1} . La bande qui l'accompagne est très large ; elle a un maximum de fréquence 892 cm^{-1} . Des deux côtés, les bords de cette bande apparaissent très flous. Je ne suis jamais arrivée à voir d'autres raies dans le *paquet*, malgré le nombre considérable de clichés qui ont été faits. Il n'en est pas de même du *paquet* du spectre des cristaux où d'autres raies fines apparaissent. L'intensité de la raie polarisée est nettement différente de celle de la bande qui est encore assez forte, mais la raie polarisée est particulièrement forte et nette, alors que la bande présente un dégradé des deux côtés. Remarquons que cette différence d'intensité entre la raie polarisée et la bande qui l'accompagne s'accroît dans le cas des molybdates neutres en solutions aqueuses.

Discussion. — L'ion du paramolybdate d'ammonium en solution aqueuse est donc *différent* de celui des molybdates neutres pris dans le même état. Il eût été intéressant pour l'interprétation du spectre du paramolybdate d'avoir celui de l'individu MoO_3 anhydre. Malheureusement l'anhydride MoO_3 que livre le commerce ne se prête pas à la prise des spectres Raman parce qu'on l'a en poudre très fine, compacte et colorée.

Des essais sans succès ont été faits également avec le dihydrate, $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, corps jaune citron, solide, préparé au laboratoire par Mlle Marcelle Murgier.

c) *Spectre Raman des cristaux* (Primes monocliniques à six faces). — Nous l'avons obtenu très facilement. Aucune difficulté d'ordre technique n'a été rencontrée. Il a été obtenu plus aisément que celui du molybdate neutre de sodium, par exemple. Si ce spectre diffère par une certaine richesse de celui des solutions aqueuses du même sel, les raies et bandes communes sont dues à des fréquences très voisines et leur aspect qualitatif est analogue. Nous constatons un *paquet* (plus riche) et du côté de la raie excitatrice deux bandes dont l'une est assez forte comme dans le cas des solutions et un certain nombre de raies et bandes assez faible. On peut dire que le spectre des cristaux de paramolybdate d'am. est plus net que celui des solutions. C'est probablement une des raisons pour lesquelles il paraît plus riche. Ainsi le *paquet caractéristique* comprend quatre raies : la raie symétrique, très intense, est due à la fréquence 935 cm^{-1} ; une raie large et forte, assez nette des deux côtés est donnée par la fréquence 887 cm^{-1} ; une raie fine et *très faible*, limitant le paquet du côté des moindres fréquences, a pour fréquence 863 cm^{-1} environ ; une raie fine, *faible*, a la fréquence 912 cm^{-1} . Remarquons que la fréquence 887 cm^{-1} des cristaux correspond à la fréquence 892 cm^{-1} de leurs solutions aqueuses (c'est le maximum de la bande très large et floue du paquet). Mais la raie des cristaux a ses bords nets ; pas de flou qui masquerait peut-être une raie faible et fine. Tandis que dans le cas des solutions, il y a du flou à cet endroit du spectre.]

Du côté de la raie excitatrice, comme dans le cas des solutions, il y a une raie large, assez forte, correspondant à la fréquence 221 cm^{-1} et une raie encore large, mais moins forte donnée par la fréquence 360 cm^{-1} . Des bandes et des raies fines, faibles, plus ou moins noyées par le fond continu les accompagnent et en voici des fréquences *approchées* : 303 cm^{-1} , 332 cm^{-1} , 360 cm^{-1} . Citons encore la bande dont le maximum a pour fréquence *environ* 441 cm^{-1} .

Discussion. — On voit donc que le spectre des cristaux ne diffère en somme que par des raies fines et faibles de celui des solutions. Il me semble qu'on peut admettre que l'ion,

paramolybdique à l'état aqueux n'est pas très différent de l'ion paramolybdique à l'état cristallin. N'oublions pas que la littérature attribue des molécules d'eau de cristallisation à l'ion cristallin. Ces molécules ne constituent probablement pas une atmosphère d'eau de saturation pour l'ion en solution qui s'entoure d'un plus grand nombre de molécules d'eau encore. Il en résulterait que les raies fines et faibles ne sont pas apparentes comme dans le cas des cristaux.

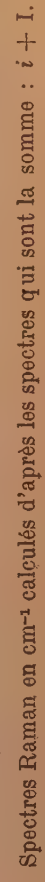
2. Paramolybdate de sodium (1).

a) *Généralités.* — On peut incorporer 7 MoO_3 dans $3 \text{ CO}_3\text{Na}^2$ en solution aqueuse. Il faut pour cela travailler avec précautions. L'effervescence provoquée par la réaction peut fausser les résultats. Pour éviter des accidents de ce genre, on introduit par très petites quantités l'anhydride MoO_3 dans la solution aqueuse de CO_3Na^2 à l'ébullition dans un récipient relativement grand.

b) *Spectre Raman des solutions aqueuses.* — Ils sont identiques à ceux des solutions de paramolybdate d'am. Par superposition des clichés, les spectres des deux paramolybdates en solutions aqueuses n'offrent pas de différence. Je n'ai pas fait de repérages particuliers des raies des solutions de paramolybdate de sodium, car notre intérêt n'avait pas pour but les infimes modifications que pouvait introduire le changement de cation sodium-ammonium, mais l'allure générale des spectres Raman des corps que nous voulions comparer. Les clichés donnant séparément les spectres *i* et *I* sont aussi les mêmes quand on passe d'un paramolybdate à l'autre : On constate une seule raie polarisée, raie qui ne se dédouble jamais dans le cas des composés du Molybdène. Il n'en est pas de même pour les composés du tungstène autres que les tungstates neutres (voir chapitre IV).

1. E. Darmois et Mlle Théodoresco, C. R., 208, 1939, p. 1308.

	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	+100
--	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	------



3. Discussion.

Pour obtenir les cristaux de paramolybdate de Na, nous avons admis la formule de Delafontaine. Pour cela nous avons utilisé les quantités théoriques suivantes : 7 MoO_3 pour $3 \text{ CO}_3\text{Na}^2$ c'est-à-dire que l'anhydride et le carbonate en solution ont été mélangés dans le rapport de $\frac{7}{3}$. Les cristaux obtenus ont été dissous et recristallisés. Les spectres Raman de différentes solutions ont été pris et trouvés toujours les mêmes. Le paramolybdate de sodium est donc *très stable* en solution à la concentration de $\frac{1}{3}$ de molécule gramme au litre et en solution saturée. N'oublions pas que nous avons constaté aussi une grande stabilité pour les solutions de de paramolybdate d'am. et que nous n'avons pas enregistré de différence entre les spectres des deux paramolybdates en solution aqueuse. C'est là un argument en faveur de la formule de Delafontaine. (On sait que Rosenheim en a proposé une autre et Zenker encore une autre). On aura par la suite d'autres preuves à l'appui. Discutons celle-là pour le moment. Le spectre Raman est dû à l'anion ; comme je n'enregistre pas de différence spectrale notable en passant des solutions aqueuses de l'un des paramolybdates à l'autre, l'anion est donc *le même*. Il s'agit probablement d'un anion complexe aux concentrations étudiées. La raie polarisée et les raies et bandes les plus intenses sont dues fort probablement au groupe MoO_3 comme nous allons le voir par la suite à propos de l'acide molybdique et des complexes molybdomaliques.

II. — ACIDE MÉTAMOLYBDIQUE

1. Généralités.

Signalé par Graham, l'acide molybdique soluble et colloïdal a été particulièrement étudié au laboratoire de

E. Darmois. Mlle Marcelle Murgier a mis au point la préparation ⁽¹⁾ de cet acide dont l'instabilité gênait beaucoup l'étude. Si Mlle Murgier a gardé le principe de la méthode de Graham, elle a eu recours à un certain nombre de précautions dont le détail est donné dans sa communication. Rendu ainsi *beaucoup plus stable*, l'acide soluble nous a permis d'en obtenir le spectre Raman. Les solutions qui ont servi à faire cette étude ont eu des titres compris entre 1,6 et 2.

2. Spectre Raman ⁽²⁾.

Les clichés obtenus ont été comparés d'une part à ceux des molybdates neutres et d'autre part à ceux des paramolybdates. Le spectre Raman de l'acide molybdique soluble est *différent* de celui des molybdates neutres. Il se rapproche du spectre des paramolybdates en solutions aqueuses tout en se différenciant par une raie fine qui fait partie du *paquet caractéristique* et qu'on n'est pas obligé de chercher pour la voir (Tableaux IV et V).

Elle apparaît même sur les clichés relativement peu exposés. Elle se détache nettement aussi sur les enregistrements microphotométriques. J'ai cherché en vain cette raie sur les clichés et les enregistrements des paramolybdates en solutions. Elle est donc caractéristique du groupement acide. Elle est due aux oscillations internes d'un anion particulier qui est *l'anion métamolybdique*. Les deux autres raies du paquet ou plutôt la raie et la bande sont analogues à celles des paramolybdates en solution. Nous retrouvons avec un léger décalage vers les fréquences croissantes, celles des paramolybdates. La raie due aux oscillations symétriques a le même caractère que sur les spectres des paramolybdates. Elle est donnée par une fréquence un peu supérieure: 950 cm^{-1} . La bande qui l'accompagne a son maximum dû à la fréquence 901 cm^{-1} . *La troisième raie du paquet, celle que j'ai vainement cherchée sur les spectres des paramolybdates en solution a pour fréquence Raman 853 cm^{-1} .*

1. Mlle Marcelle Murgier, C. R., t. 208, p. 583, 1939.

2. Mlle M. Théodoresco, C. R., t. 207, 1938, p. 531.

Fréquences en cm^{-1} .

mx. = maximum d'intensité de la bande,
sym. = symétrique,
ex. = exaltée

ex. = exaltée

En dehors du paquet caractéristique, je donne les valeurs approchées suivantes, difficiles à repérer, car le spectre est très diffus à cet endroit : une bande vers 435 cm^{-1} et les raies dont les fréquences sont à peu près $365\text{-}329\text{-}278\text{-}221\text{ cm}^{-1}$. Ces dernières raies et bandes ont toutes leur équivalent quand il s'agit des spectres Raman des paramolybdates.

Je n'ai pas encore pris de cliché de l'acide métamolybdique avec les spectres *i* et *I* séparés, de sorte que j'ignore si la raie qui différencie le spectre de l'acide de celui des paramolybdates est polarisée ou dépolarisée.

3. Discussion.

Différentes solutions d'acide métamolybdique ont été utilisées et les spectres Raman obtenus ont toujours été les mêmes. Bien plus, un cliché a été pris à l'aide de plusieurs échantillons de cet acide soluble. Théoriquement cela semble assez absurde, mais pratiquement la photographie n'est pas plus mauvaise que celles qui ont été obtenues avec une seule solution ou bien avec des solutions provenant de la même préparation. Je cite ce cas comme preuve à l'appui de la *constance* et de la *fidélité* de l'anion métamolybdique en solution aqueuse, puisque des échantillons différents, provenant chacun d'une préparation fraîche, ont donné un même spectre Raman. On peut donc parler de l'*individu métamolybdique* dont le spectre Raman renferme, en plus des raies qui sont communes à l'acide et aux paramolybdates, la raie *caractéristique* du groupement *tétra* ou *méta* et dont la fréquence est 853 cm^{-1} . Les spectres Raman d'un complexe, le dimolybdomalate (voir chapitre V) ont également cette raie qui ne paraît pas sur les clichés d'un autre complexe, le molybdodimalate. Or ces deux complexes diffèrent par les proportions de leurs composants.

Selon E. Darmois (¹) une molécule de dimolybdomalate

1. Voir chapitre des molybdomalates et *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. 39, p. 1515, 1926.

d'am. renfermerait 4 MoO^3 tandis qu'un seul MoO^3 contribuerait à la formation d'une molécule de molybdodimate d'am. (voir chapitre V).

Les études cryoscopiques faites au laboratoire ⁽¹⁾ ont conduit à la conclusion que l'ac. molybdique de Graham ou acide molybdique colloïdal est un acide dont la composition serait Mo^4O^{12} , H_2O ou du moins dont la majeure partie des anions contenus dans les solutions étendues serait de la forme $\text{Mo}^4\text{O}^{13--}$.

Les spectres Raman obtenus sont en accord avec les résultats cryoscopiques. Ces deux études différentes peuvent s'étayer. *A mon avis, les solutions colloïdales d'acide méta ou tétramolybdique, aux concentrations étudiées (titre compris entre 1,6 et 2) renferment des anions $\text{Mo}^4\text{O}^{13--}$ qui pourraient être en équilibre avec des particules colloïdales, mais pas avec des anions MoO^{4--} .* Je ne partage donc pas du tout l'opinion ⁽²⁾ qui consiste à admettre que la molécule MoO^3 , H_2O serait en équilibre avec la molécule tétramolybdique, du moins pas aux concentrations étudiées. Voici mes raisons : selon toute vraisemblance, la molécule MoO^3 , H_2O devrait donner un anion MoO^{4--} dont le spectre Raman est extrêmement net, les raies et les bandes sont intenses et la raie due aux oscillations symétriques de MoO^{4--} est exceptionnellement forte. Je ne retrouve même pas cette dernière raie quand il s'agit des solutions de l'acide de Graham, alors qu'elle devrait être très facile à déceler. Le spectre ne contient que la raie due aux oscillations symétriques du groupe MoO^3 . S'il y avait équilibre entre les anions MoO^{4--} et $\text{Mo}^4\text{O}^{13--}$, les deux paquets caractéristiques de chaque spectre devraient s'y trouver.

Remarquons que sous l'effet des radiations de l'arc à vapeur de mercure, la formation des particules colloïdales est activée. Ceci est en faveur de l'hypothèse déjà émise sur l'équilibre entre les particules colloïdales et les particules

1. E. Darmois, Yves Doucet et Mlle Marcelle Murgier, C. R. 208, p. 750, 1939.

2. A. Travers, *Traité de chimie minérale : Molybdène, tungstène*, p. 53.

électrolytiques de l'acide de Graham. Mais cette transformation due à des *agents étrangers* n'exclut pas l'existence de l'*individualité* de l'anion tétra ou métamolybdique de formule $\text{Mo}^4\text{O}^{13--}$ dont le spectre *Raman est constant*. C'est aux chimistes à rendre l'acide métamolybdique plus stable, puisque l'anion $\text{Mo}^4\text{O}^{13--}$ peut se conserver du moins un certain temps sans s'altérer.

Nous pouvons conclure relativement au groupement MoO^3 que celui-ci est *extrêmement stable* puisqu'il y a des raies que nous retrouvons toujours, qu'il s'agisse de paramolybdates, d'acide métamolybdique ou de complexes. Ces raies et bandes sont naturellement les plus intenses et aussi les plus larges, à savoir : la raie symétrique, polarisée, et la bande qui l'accompagne, et en dehors du paquet caractéristique, les deux bandes assez intenses qui se trouvent du côté de la raie excitatrice. Je reprendrai la discussion à propos des complexes molybdomaliques (voir p. 74). Les spectres des complexes tartromolybdiques, chapitre VI, donnent également le doublet du paquet caractéristique et très probablement les deux bandes du côté de la raie excitatrice. (Si l'acide tartrique a des raies dans cette région, elles sont qualitativement beaucoup plus faibles que celles du complexe pour lequel elles pourraient être les résultantes des raies des composants.)

Or pour obtenir ces derniers corps, nous sommes partis de molybdates neutres. C'est par conséquent l'*individu* MoO^3 qui est le plus stable. Ces conclusions sont en faveur des formules développées par Yeu Ki Heng (1). C'est le groupement MoO^3 qui intervient dans la formation complexe tartromolybdique (2). De même, les formules établies par E. Darmois pour les complexes molybdomaliques trouvent leur vérification dans la comparaison de nos spectres Raman (voir chapitres V et VI).

1. Thèse Paris 1936. N° d'ordre 2484.

2. M¹¹⁶ M. Théodoresco, C. R., t. 204, 1937, p. 1649.

CHAPITRE IV

I. — MÉTATUNGSTATES (3)

Une étude systématique par effet Raman des composés du tungstène, tel fut notre but en choisissant après les tungstates neutres, les métatungstates, l'acide métatungstique et les paratungstates. Ce sont là les corps que nous avons pu obtenir au laboratoire.

1. Métatungstate de sodium.

a) *Généralités.* — Les auteurs attribuent généralement à ce corps la formule dualistique : $4 \text{ WO}^3, \text{ Na}_2\text{O}, 10 \text{ H}_2\text{O}$. Remarquons que la quantité d'eau de cristallisation est grande. Le métatungstate de sodium étant très soluble dans l'eau, il nous a été possible de prendre le spectre Raman des solutions aqueuses et des cristaux. Nous avons pu faire aussi quelques études sur la dépolarisation des raies Raman des solutions aqueuses de métatungstate de sodium.

b) *Préparation.* — La méthode de préparation choisie fut celle indiquée par Copaux (2). Pour cela, il nous a fallu commencer par obtenir l'hydrate tungstique jaune : $\text{Wo}^3, \text{ H}_2\text{O}$ en traitant du tungstate neutre de sodium ($\text{WO}^4\text{Na}_2, 2 \text{ H}_2\text{O}$), par du chlorure de calcium (CaCl_2) à l'ébullition. Après lavages répétés, le tungstate de calcium obtenu, était attaqué à l'ébullition par de l'acide chlorhydrique (HCl) concentré.

1. M. Théodoresco. C. R., 210, p. 297, 1940.

2. Copaux, *An. de chim. Phys.*, 8^e série, 17, 1909, p. 217.

Il en résultait de l'hydrate tungstique jaune que nous desséchions sous-cloche à vide, au-dessus de SO^4H^2 concentré. La poudre jaune desséchée, était dissoute à l'ébullition et par petites quantités dans une solution de tungstate neutre de sodium. Une réaction secondaire donnant un précipité blanc s'est toujours produite. On filtre. Les cristaux de métatungstate de sodium obtenus blanchissent à l'air. Les difficultés pour obtenir les clichés augmentent de ce fait.

c) *Spectre Raman des solutions aqueuses.* — Les solutions utilisées ont été généralement voisines de la saturation. Nous avons opéré sur des échantillons différents et obtenu toujours les mêmes résultats. Ces spectres ont un nombre de raies et de bandes supérieur à celui des solutions de WO^4Na^2 , $2\text{H}^2\text{O}$ (Tableaux VI et VII). On y voit un *paquet* de raies *plus riche* et *nettement décalé* par rapport à celui des solutions du tungstate neutre de sodium et d'autres raies et bandes isolées et du côté des petites longueurs d'onde. La bande polarisée (le spectre ne contient pas d'autres raies polarisées à part cette bande), *nettement dédoublée*, est due aux fréquences 972 et 960 cm^{-1} . Nous n'avons jamais remarqué de dédoublement de la raie polarisée des corps neutres. D'autre part elle n'atteint pas une intensité particulière et frappante comme la raie polarisée (unique) des spectres des solutions de WO^4Na^2 , $2\text{H}^2\text{O}$. Rappelons qu'au début de nos recherches, nous avons été conduits à faire des vérifications comme quoi cette raie du sel neutre n'en était pas une de l'arc exciteur. Nous voyons ensuite sur le spectre des métatungstates en solution une raie isolée, très nette, due à la fréquence 941 cm^{-1} . Son intensité est assez voisine qualitativement de celle d'une autre bande, probablement multiple qui suit et dont nous repérons les fréquences : 897 et 887 cm^{-1} . Tout cela forme le *paquet* de raies. Les résultats que nous allons encore donner sont plutôt un ordre de grandeur car il ne nous a pas été possible de faire un meilleur repérage à cause du fond continu

qui masque cette région du spectre : 646 cm^{-1} ?, 476 ?, 415 cm^{-1} environ 324 cm^{-1} environ, 211 cm^{-1} environ.

Les solutions du métatungstate de sodium sont colloïdales et c'est pourquoi leurs spectres présentent beaucoup de fond continu.

d) *Spectre Raman des cristaux* (octaédriques, efflorescents). L'aspect général du spectre est le même que celui des solutions (Tableaux VI et VII). Nous constatons quelques divergences dans le détail. Le dédoublement de la bande donnée par les oscillations symétriques *n'est pas net*. Néanmoins certains enregistrements microphotométriques font penser que ce dédoublement existe. En tous les cas, les clichés ne présentent pas une raie, mais une bande. Le fond continu, plus intense dans le cas des cristaux que dans celui de leurs solutions, quoique colloïdales, gêne peut-être le dédoublement qui n'est pas apparent, mais peut exister de fait. Les deux fréquences très voisines que nous croyons pouvoir donner : $974\text{--}969\text{ cm}^{-1}$ ont été pointées au comparateur visuel. Les enregistrements microphotométriques donnent une valeur moyenne qui en est le maximum de la bande : 972 cm^{-1} . Nous trouvons ensuite la fréquence 945 cm^{-1} très voisine de celle que nous avons donnée pour les solutions. Les enregistrements microphotométriques nous font repérer une fréquence que nous retrouvons à propos de l'acide métatungstique : 916 cm^{-1} . La bande qui suit se détripple avec les fréquences : 894 , 882 et 867 cm^{-1} environ. Elles sont inférieures à celles des solutions. L'ensemble de toutes les bandes et raies que nous venons d'énumérer constitue *le paquet caractéristique*.

Nous donnons pour les fréquences qui suivent des valeurs approchées, de même que nous l'avons fait pour les solutions : 426 cm^{-1} environ, 324 cm^{-1} environ et 232 cm^{-1} environ. Le fond continu du spectre ne nous permet pas d'en repérer d'autres que l'on aperçoit.

Discussion. — Dans l'ensemble, peu de différence entre les spectres Raman des solutions et ceux des cristaux de métatungstate de sodium. Cela ne devrait pas nous étonner étant

donné que le métatungstate de sodium à l'état cristallin renferme dix molécules d'eau de cristallisation. Cependant ce gros coefficient de l'eau *ne semble pas constituer* une atmosphère d'eau de saturation pour l'ion en solution qui s'en entoure probablement d'un plus grand nombre de molécules encore, puisque, vus dans le détail, les deux spectres présentent quelques divergences. Celui du métatungstate à l'état cristallin se rapproche peut-être davantage du spectre de l'acide métatungstique (voir plus loin) que ne le fait celui du métatungstate à l'état aqueux : le doublet polarisé semble être le même et la fréquence 916 cm^{-1} paraît commune.

2. Métatungstate de baryum.

a) *Généralités.* — C'est également un corps très hydraté à l'état cristallin : $4\text{ WO}_3, \text{BaO}, 9\text{ H}_2\text{O}$. Ce sont des octaèdres quadratiques. Ce sel a été préparé au laboratoire par Mlle Marguerite Cordier (¹). Elle traitait à chaud par du chlorure de baryum (CaCl_2) des solutions aqueuses de métatungstate de sodium qu'elle avait préparées.

Le métatungstate de baryum étant très peu soluble dans l'eau, nous n'avons pas essayé de prendre le spectre Raman des solutions aqueuses. Les cristaux blanchissent fortement à l'air. C'est pourquoi les clichés sont moins nets que ceux du métatungstate de sodium à l'état cristallin.

b) *Spectre Raman des cristaux.* — Dans l'ensemble, les spectres Raman des deux métatungstates sont analogues. Nous retrouvons un *paquet de raies isolé* du reste du spectre et qui comprend : une bande due aux oscillations symétriques et d'autres raies. La bande se dédouble avec les fréquences : 979 et 972 cm^{-1} . Nous pointons encore avec assez de précision la raie due à la fréquence 941 cm^{-1} . Nous donnons les valeurs approchées des deux raies suivantes : 901 cm^{-1} environ et 878 cm^{-1} environ. Ceci constitue le *paquet*

1. Mlles Marguerite Cordier, Marcelle Murgier et Marie Théodoresco. C. R., 211, 1940, p. 28.

caractéristique. Vers les fréquences Raman décroissantes, nous constatons comme pour le métatungstate de sodium des bandes floues dont nous donnons les fréquences approchées : 431 cm^{-1} environ, 329 cm^{-1} environ, 232 cm^{-1} environ.

Nous allons retrouver un spectre analogue en passant à l'acide métatungstique.

II. — ACIDE MÉTATUNGSTIQUE ⁽¹⁾

1. Généralités.

Les auteurs lui attribuaient la formule dualistique : $4\text{WO}_3, \text{H}_2\text{O}$.

Préparation : Mlles Marguerite Cordier et Marcelle Murgier étudièrent spécialement les méthodes qui devaient leur faire obtenir cet acide. Elles ont opté pour la suivante : attaquer par de l'acide sulfurique des cristaux de métatungstate de Baryum pulvérisés qu'elles avaient d'abord préparés. Elles ont vérifié qu'à l'ébullition, en présence de phtaléine, *le dosage à la soude exige exactement quatre fois la quantité à froid.*

2. Spectre Raman.

J'en ai eu à ma disposition différents échantillons de concentration voisine (titre : 0,6 environ). Les spectres Raman obtenus ont été toujours les mêmes. Il s'agit donc d'un individu *bien défini et stable* en solution, du moins au titre étudié. Les spectres Raman de l'acide métatungstique sont analogues à ceux des métatungstates étudiés par nous. Encore un *paquet* de raies qui frappe à première vue. La bande due à la vibration symétrique, polarisée, est *dédoublee* avec les fréquences $974\text{--}969\text{ cm}^{-1}$. Au point de vue de son intensité, ce que nous avons dit pour les métatungstates est applicable à l'acide : aucune exaltation particulière de l'intensité de la bande due aux oscillations symétriques. On

1. Mlles M. Cordier, M. Murgier, M. Théodoresco. C. R., t. 211, p. 28, 1940.

a été frappé par le contraire lors des tungstates neutres. Nous retrouvons ensuite : une raie isolée donnée par la fréquence 945 cm^{-1} et une autre due à la fréquence 916 cm^{-1} . Les enregistrements microphotométriques nous permettent de repérer un triplet $904\text{--}897\text{--}890\text{ cm}^{-1}$ environ. Tout ceci constitue *le paquet*. Du côté des basses fréquences nous avons retrouvé les bandes dont il a été question pour les métatungstates et dont les fréquences sont : 415 cm^{-1} environ, 324 cm^{-1} environ, 216 cm^{-1} environ (C'est un ordre de grandeur seulement).

3. Discussion.

On vient de voir que l'aspect général des spectres de métatungstates de sodium et de baryum et de l'acide métatungstique *est le même*. Ces corps, qu'ils soient à l'état cristallin ou bien aqueux, ont un spectre Raman analogue. Ce spectre est *différent* de celui des tungstates neutres. Il est donc dû à un groupement qui *n'est pas le même* que celui des corps neutres. On peut affirmer que l'acide métatungstique et les métatungstates sont des corps *bien définis* aussi bien à l'état cristallin qu'en solution aqueuse (l'acide a été étudié en solution aqueuse, le métatungstate de baryum à l'état cristallin et le métatungstate de sodium en solution et à l'état cristallin). Il s'agit pour tous ces corps d'un *individu caractéristique* et *commun* qui varie peu d'une substance à l'autre et dont le spectre Raman a un *caractère propre*. Les modifications légères que l'on trouve quand on considère les spectres de ces corps dans le détail, sont d'un ordre tout à fait secondaire. Les spectres des métatungstates étudiés et de l'acide métatungstique sont certainement dûs à un individu *quasi commun* puisque leur aspect général est le *même*. Cet individu est très probablement de la forme complexe $\text{W}^4\text{O}^{13-} + n\text{H}_2\text{O}$ et non dualistique. Quatre WO_3 se grouperaient autour d'un atome d'O comme semble le montrer la dissociation dont il a été question à propos de l'acide métatungstique. Des études cryoscopiques faites au laboratoire par Y. Doucet, et non encore publiées, conduisent à la con-

clusion que l'acide métatungstique, aux concentrations étudiées, a pour anion le groupe W^4O^{13--} . Nous pouvons aussi comparer l'acide métatungstique à l'acide métamolybdique⁽¹⁾ dont les résultats cryoscopiques⁽²⁾ font admettre l'anion Mo^4O^{13--} . Les spectres Raman de l'acide métamolybdique et d'un complexe molybdomalique (le dimolybdomalate d'ammonium) viennent à l'appui de cette hypothèse c'est-à-dire de l'existence des anions $W^4O^{13--} + n H_2O$ et $Mo^4O^{13--} + n' H_2O$ (voir chapitre V). Une fois de plus nous constatons une grande analogie entre composés du tungstène et composés du molybdène.

L'anhydride tungstique : WO^3 anhydre aurait pu par son spectre Raman aider nos conclusions. Malheureusement la poudre de WO^3 amorphe est beaucoup trop fine d'une part, elle est colorée d'autre part. De nombreux essais ont donné des résultats négatifs. A mon grand regret, j'ai dû y renoncer. L'anhydride tungstique WO^3 cristallin peut être réalisé à haute température, mais malheureusement le commerce ne fournit pas le corps sous cette forme. Le laboratoire n'est pas outillé pour faire de la chimie à haute température. Nous sommes donc obligés de nous limiter dans nos conclusions.

Vraisemblablement les raies *les plus intenses* dans le paquet isolé des métatungstates et de l'acide métatungstique sont dues aux oscillations propres à l'individu WO^3 . Les liaisons $4 WO^3 \longleftrightarrow O$, quelles qu'elles soient, planes ou dans l'espace (Fig. 6),

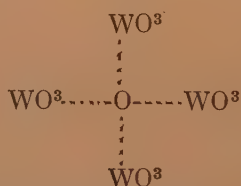


Fig. 6. — Les individus WO^3 seraient attachés à l'O central par des valences polaires.

ne peuvent donner que des raies Raman dont l'intensité est relativement faible et voici pourquoi. Les groupements com-

1. Mlle Marcelle Murgier. C. R., t. 208, p. 583, 1939.

2. E. Darmois, Y. Doucet, Mlle M. Murgier. C. R., t. 208, p. 750, 1939.

plexes $W^{4}O^{13--}$ représentent le quart du nombre des groupements WO^3 ; or l'on sait que l'intensité d'une raie Raman est additive. D'autre part, les groupements WO^3 sont relativement très lourds de sorte que les oscillations des individus WO^3 par rapport à O doivent exiger une quantité d'énergie relativement élevée. C'est pourquoi je dis que les paquets caractéristiques des spectres des métatungstates et de l'acide métatungstique *peuvent contenir* : des raies *particulières* à l'individu WO^3 et des raies, *faibles*, dues à la formation complexe $W^{4}O^{13--} + n H_2O$. D'autres raies faibles et de fréquences élevées se perdent peut-être dans une région du spectre que nous n'avons pas explorée pour des raisons d'ordre technique. Le facteur eau alourdit encore les individus WO^3 et gênent très probablement leurs oscillations le long du trait $WO^3 \longleftrightarrow O$. Cette dernière hypothèse est vérifiée dans le cas du molybdate neutre de potassium : la fréquence de la raie polarisée, due aux oscillations symétriques de MoO^{4--} anhydre (on admet que Mo reste fixe) est inférieure à la fréquence correspondante de MoO^{4--} hydraté. Par suite, l'énergie nécessaire pour faire osciller l'atome O de l'ion *anhydre* le long du trait de valence est inférieure à l'énergie exigée par l'O de l'ion *hydraté* pour effectuer une oscillation correspondante.

Afin de voir si le rapport $\frac{x WO^3}{y Na_2O}$, x et y désignant des nombres entiers, influe sur le paquet de raies Raman des métatungstates, nous avons décidé de faire une étude des paratungstates. Nous reprendrons donc la discussion que nous venons d'entamer, après l'étude du paratungstate de sodium à l'état cristallin et en solution aqueuse.

III. PARATUNGSTATES

La littérature nous enseigne que la constitution des paratungstates laisse des doutes concernant le nombre d'individus WO^3 par rapport au nombre de groupements R_2O . Nous avons voulu avoir les spectres Raman de quelques

paratungstates à l'état cristallin et en solution aqueuse dans le but de les comparer à ceux des composés du tungstène vus jusqu'ici.

1. Paratungstate de sodium.

a) *Préparation.* — Ce corps a été préparé en attaquant du tungstate neutre de sodium, $\text{WO}_4\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en solution, par un acide minéral comme la littérature nous l'enseigne, jusqu'à réaction faiblement alcaline au Tournesol ⁽¹⁾. Les cristaux que j'ai obtenus avaient bien la forme de *prismes obliques* ⁽²⁾. D'après la littérature ils seraient très hydratés. Marignac leur attribue la formule dualistique : 12WO_3 , $5\text{Na}_2\text{O}$, $n\text{H}_2\text{O}$. Scheibler et Lotz préfèrent les proportions suivantes : 7WO_3 , $3\text{Na}_2\text{O} + n'\text{H}_2\text{O}$.

b) *Spectre Raman des cristaux.*

1° Ce sont des prismes obliques non symétriques, souvent aplatis (apparence de tablettes hexagonales). L'aplatissement a lieu tantôt parallèlement à la base, tantôt suivant les faces latérales ;

2° Le paquet de raies caractéristiques des groupements WO_3 présente plus de netteté que celui des métatungstates. On y voit du côté des grandes longueurs d'onde deux raies fines, bien séparées l'une de l'autre, d'intensité équivalente au point de vue qualitatif et plus forte que celle des autres raies du paquet. Elles constituent un doublet du paquet et sont dues aux fréquences $967\text{--}950\text{ cm}^{-1}$. Suivent les raies données par les fréquences : 926 cm^{-1} environ, 899 cm^{-1} environ, 875 cm^{-1} environ. Tout ceci constitue *le paquet* du spectre Raman du paratungstate de sodium à l'état cristallin. Le fond continu ne permet pas de faire des repérages sérieux du côté de la raie excitatrice.

Tout en présentant *certaine analogie* avec le spectre du

1. Scheibler, *J. Prakt. Chem.*, 80-204-1860 ; 83-273-1861.

2. Marignac, *Ann. Chim. Phys.* [3], 69, 5-1863.

métatungstate de sodium, celui du paratungstate de sodium se distingue en quelque sorte par le dédoublement si net de la raie symétrique que j'avais eu beaucoup de mal à dédoubler dans la bande correspondante du métatungstate de sodium.

c) *Spectre Raman des solutions de paratungstates.* — Les cristaux dont le spectre Raman avait été pris ont servi ensuite à préparer les solutions qui ont été utilisées dans le même but. Les spectres Raman obtenus avec les solutions sont moins nets que ceux des cristaux de paratungstate de Na.

Le *paquet* de raies comprend du côté des grandes longueurs d'onde une bande dont le dédoublement n'est pas facile à voir. Nous n'avons pas pris séparément les spectres donnés par les radiations i et I comme dans le cas des solutions du métatungstate. Il me semble cependant pouvoir dire qu'à côté de la raie donnée par la fréquence 962 cm^{-1} il y a la raie moins intense que le fond continu a tendance à masquer et qui est due à la fréquence 945 cm^{-1} environ. Il me semble qu'on peut considérer ces deux fréquences comme formant un doublet du paquet. D'ailleurs elles sont très voisines des deux fréquences mentionnées pour les cristaux à cet endroit du spectre. On repère encore les raies données par les fréquences 909 cm^{-1} environ et 894 cm^{-1} environ. *Ces quatre raies font partie du paquet.* Comme pour les cristaux, il ne nous est pas possible de donner de façon sérieuse les fréquences des autres raies ou bandes en dehors du paquet que nous venons de déterminer.

IV. Discussion.

1° *Le spectre Raman des solutions saturées des cristaux de paratungstate de sodium est avant tout différent de celui des solutions de tungstates neutres.* Nous ne retrouvons dans les solutions de paratungstate ni l'allure ni les raies du spectre du tungstate neutre de Na en solution, c'est-à-dire de l'ion WO_4^{4-} , $n\text{ H}_2\text{O}$. Une simple superposition des clichés des deux corps fait voir qu'il n'y a pas d'analogie. Nous insistons

sur ce fait parce que *d'après la littérature*, les solutions des paratungstates contiendraient des ions WO^{4-} et peut-être des ions paratungstiques (¹). A mon sens, à cause des spectres Raman obtenus, les solutions préparées en faisant dissoudre des cristaux de paratungstate de sodium renferment *des ions paratungstiques, différents des ions WO^{4-} , $n\text{H}_2\text{O}$ et très probablement différents des ions métatungstiques*. Si les solutions des cristaux de paratungstate renferment aussi des individus WO^{4-} , $n\text{H}_2\text{O}$, ceux-ci ne peuvent exister en solutions saturées qu'en quantités très petites par rapport à celles des ions paratungstiques puisque nous ne retrouvons même pas la raie symétrique, polarisée, si nette et si caractéristique des ions WO^{4-} , $n\text{H}_2\text{O}$, alors que cette raie frappe à première vue sur les clichés des tungstates neutres de sodium. L'intensité exceptionnelle de cette raie devrait nous signaler même des quantités faibles d'ions la donnant. Cela établi, passons à une autre discussion d'ordre plus général.

2° Nous constatons à propos des composés du tungstène qu'en passant des cristaux aux solutions aqueuses correspondantes, les fréquences Raman données par les oscillations *symétriques varient toujours dans le même sens* quel que soit le sel étudié par nous (voir tableau VI). Cette variation est *négative*, c'est-à-dire que *les fréquences Raman dues aux oscillations symétriques des ions cristallins sont légèrement supérieures à celles des ions correspondants en solution aqueuse*. Par conséquent, pour effectuer une vibration symétrique, l'ion cristallin prélève sur la radiation incidente un quantum d'énergie $h\nu$ supérieur à celui qu'exige l'ion en solution aqueuse pour une vibration correspondante. Le contraire exactement a été trouvé pour les composés du Molybdène y compris les complexes. N'oublions pas que le tungstène a deux électrons de valence, alors que le molybdène n'en a qu'un. D'autre part, les électrons de valence du W sont dans l'état quantique $6s$ tandis que le Mo a un

1. A. Travers, *Traité de chimie minérale: Molybdène, Tungstène*, p. 132.

électron de valence 5 s. (Les ellipses décrites par les électrons de valence 6 s sont plus aplaties que celles des électrons 5 s). Il me semble que c'est là qu'il faut chercher la principale raison de cette variation en sens contraire quand on passe des composés du W à ceux du Mo ;

3° Tous les *Tungstates* neutres étudiés ont une raie polarisée, simple, fine et extrêmement intense.

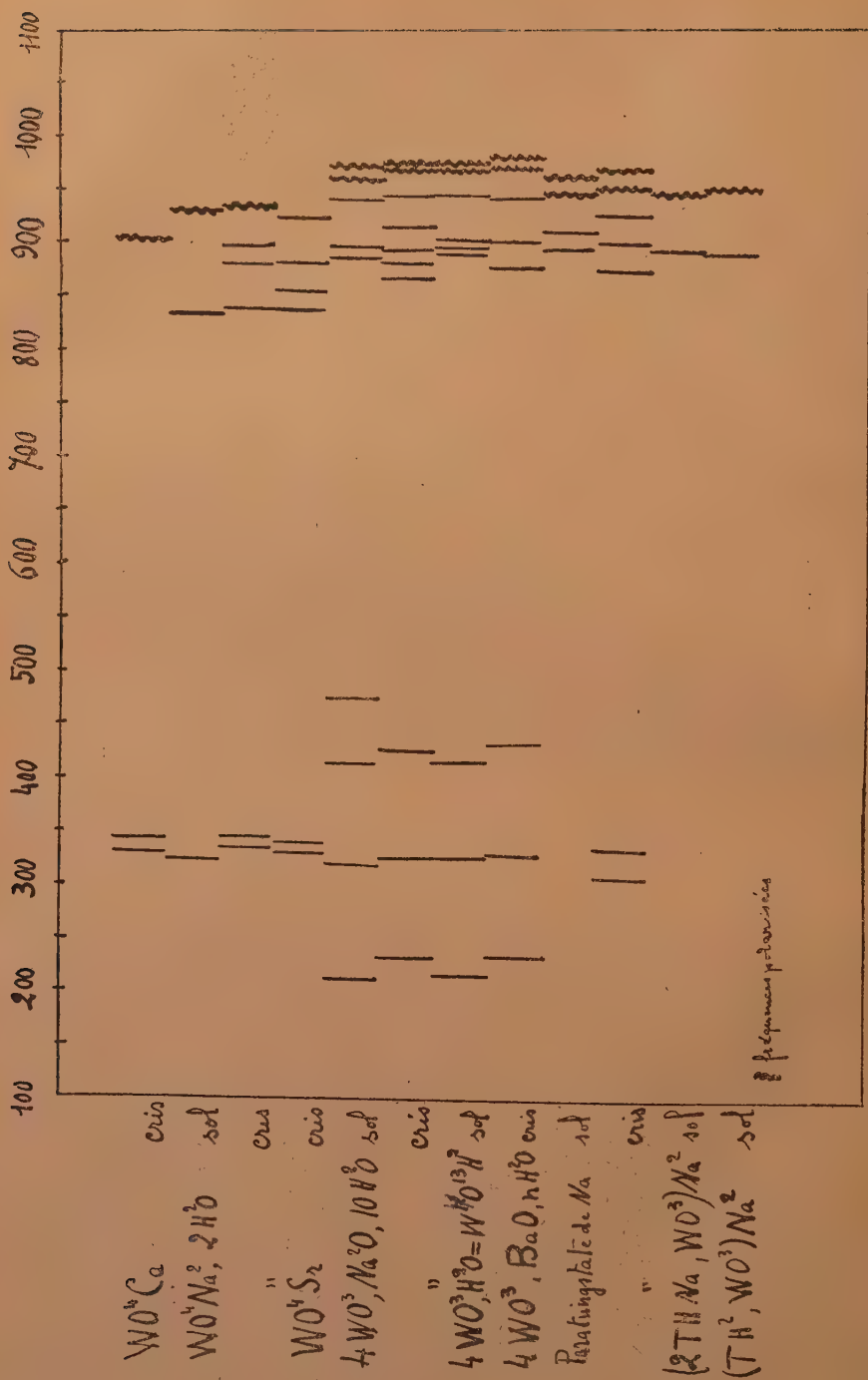
L'acide métatungstique, les métatungstates et les paratungstates dont nous nous sommes occupés ont une double raie polarisée (ou du moins certainement une bande quand le dédoublement n'est pas net) (tableau VI). Ces deux raies sont dans un état de polarisation très voisin. Leur intensité respective est également proche l'une de l'autre et ne se distingue pas par une exaltation particulière comme dans le cas des tungstates neutres ; ceux-ci ont des spectres beaucoup moins riches en raies et offrent un aspect particulier.

On peut envisager deux hypothèses concernant les composés du tungstène autres que les tungstates neutres que nous avons traités dans un chapitre spécial.

a) Les individus WO^3 auraient une structure telle qu'il en résulterait deux raies polarisées. Ce serait la configuration pyramidale, symétrie C_{3v} , avec W au sommet de la pyramide. Ce cas exige d'après la théorie quatre fréquences fondamentales dont deux symétriques et deux dégénérées. On sait que ces quatre fréquences doivent être actives dans l'absorption infra-rouge et nous comptons en faire l'étude. Nous avons plus de quatre raies dans le paquet caractéristique du spectre Raman de ces corps et en plus les bandes qui se trouvent du côté de la raie excitatrice. Mais n'oublions pas que de fait nous avons un complexe $x\text{WO}^3 \longleftrightarrow y\text{R}^2\text{O}$. Les raies de ces oscillateurs doivent être beaucoup plus faibles que celles du groupe WO^3 , mais enfin on ne peut nier leur existence ;

b) Les individus WO^3 pourraient aussi avoir la configuration plane, symétrie D_{3h} . Dans ce cas, la théorie prescrit

TABEAU VI



Spectres Raman en cm^{-1} calculés d'après les spectres qui sont la somme des radiations i et l .

une seule raie polarisée et deux raies non polarisées. Il y aurait alors *deux formes voisines* d'individus WO^3 à cause de la bivalence du tungstène et chacune donnerait *sa raie polarisée*. Il en résulterait une double fréquence polarisée, d'intensité très voisine parce que ces deux formes se trouveraient en nombre à peu près équivalent.

TABLEAU VII
Tableau en cm^{-1} .

							Paquet caractéristique					
$4\text{WO}^3, \text{Na}^2\text{O}, 10\text{H}^2\text{O}$	sol	211	324	415	476	646	887	897	941	960	972	
										sym.	sym.	
»	cris	232	324	426			867	882	894	916	945	969 974
										sym.	sym.	
$4\text{WO}^3, \text{BaO}, n\text{H}^2\text{O}$	cris	232	329	431			878		901	941	972	979
										sym.	sym.	
$\text{W}^{18}\text{O}^{18}\text{H}^2$	sol	216	324	415			890	897	904	916	945	969 974
										sym.	sym.	
Paratungstate de Na	sol	fond continu					894	909		945	962	
										sym.		
»	cris	308	334				875	899		926	950	967
										sym.	sym.	

sym. = symétrie.

CHAPITRE V

COMPLEXES MOLYBDO-MALIQUES

I

1. Généralités.

Dans une série de travaux ⁽¹⁾ ⁽²⁾ ⁽³⁾ ⁽⁴⁾, E. Darmois a cherché l'explication des résultats donnés autrefois (1887-1891), par Gernez concernant l'action du molybdate neutre de sodium sur l'acide malique (Le pouvoir rotatoire de ce dernier corps une fois alcool et deux fois acide, est considérablement modifié). E. Darmois fait remarquer notamment : « Gernez avait toujours cru à l'existence de combinaisons où le molybdate entrerait en bloc ». E. Darmois pensait au contraire que les combinaisons se faisaient entre MoO_3 , l'acide malique (corps actif) et la base. Il a prévu l'existence de combinaisons définies et isolé deux séries de complexes.

Nous avons repris après G. Enouf ⁽⁵⁾ l'étude par Effet Raman de ces complexes qui donnent de beaux cristaux en solutions aqueuses.

1. E. Darmois, *Journ. de Phys.*, 1923, t. 4, p. 49.

2. E. Darmois, C. R. 1924, t. 179, p. 629.

3. E. Darmois, C. R. 1926, t. 182, p. 455.

4. E. Darmois, *Bull. Soc. chim.*, 1926, t. 39, p. 621 et 723

5 G. Enouf, Diplôme d'E. S., Paris, 1937, n° 650.

2. Préparation.

J'ai suivi la méthode qui figure dans le travail de G. Enouf.

a) *Dimolybdomalate d'ammoniaque* : 4MoO_3 , $2\text{M}(\text{NH}_4)^2$. Si l'on dissout dans l'eau 2/70 mol.-gr. de molybdate d'am., on ajoute 2/70 mol.-gr. d'ammoniaque et *ensuite seulement* 1/10 mol.-gr. d'acide malique (Eviter l'action prolongée de la lumière parce qu'il en résulte une coloration bleue).

b) 1. *Molybdodimalate acide* : si l'on dissout dans l'eau, 1/70 mol.-gr. de molybdate d'am., il faut 8/70 mol.-gr. d'ammoniaque et ensuite 2/10 mol.-gr. d'acide malique. Les cristaux obtenus sont à l'état de poudre cristalline.

2. *Molybdodimalate neutre* : seule la proportion d'ammoniaque varie par rapport aux autres quantités qui restent les mêmes que pour la préparation 1) : il faut 22/70 mol.-gr. au lieu de 8/70 d'ammoniaque. On obtient de très beaux cristaux. Contrairement à ceux du molybdodimalate acide, ceux-là sont gros.

II. — SPECTRE RAMAN ⁽¹⁾ ⁽²⁾.

Les clichés obtenus avec les complexes molybdomaliques sont parmi les plus beaux que je possède : des raies intenses et souvent très nettes. Alors que les spectres des composants pris séparément sont plus ou moins noyés par le fond continu, ceux des complexes molybdomaliques en solutions aqueuses sont particulièrement clairs.

1. **Acide malique.** — J'ai cru nécessaire de prendre aussi le spectre Raman de l'acide malique :



que nous écrivons MH^2 . Il a une fonction alcool de moins que l'acide tartrique que nous écrivons TH^2 et dont il sera

1. M^{lle} Marie Théodoresco. C. R., t. 214, 1942, p. 312.

2. M^{lle} Marie Théodoresco. C. R., t. 214, 1942, p. 169.

question chapitre VI et VII. Les spectres Raman de ces deux corps ne devraient donc pas différer beaucoup. En effet, malgré le fond continu qui rend le repérage du spectre du MH^2 imprécis, on peut dire qu'il y a beaucoup de ressemblance entre les spectres Raman de TH^2 et ceux de MH^2 : ils ont des fréquences Raman voisines. Pour ce qui concerne MH^2 , on remarque aux environs de 1400 cm^{-1} une bande relativement intense, alors que les spectres de TH^2 possèdent dans cette région des bandes extrêmement faibles et très étalées. Ceci est conforme aux conclusions que tirent Mannebach et ses collaborateurs de leur théorie à savoir : la présence du groupe CH^2 doit faire apparaître une bande voisine de 1350 cm^{-1} ⁽¹⁾ ⁽²⁾. La bande du groupe carboxyle $\text{C} = \text{O}$ est nette, malgré le fond continu. Elle correspond à la fréquence 1720 cm^{-1} extrêmement voisine de celle de TH^2 : 1725 cm^{-1} . Je donne la liste des fréquences dont les valeurs repérées sont plus ou moins *approchées* : 334 cm^{-1} environ, 400 cm^{-1} environ, 521 cm^{-1} environ, 611 environ, 652 environ, 684 environ, 750 environ, 836 cm^{-1} (précise), 955 cm^{-1} (précise), 1066 (précise), 1113 (précise), $1227 ?$ 1283 (environ), bande 1335 - 1355 (environ), 1403 - 1416 (environ), 1621 - 1679 (environ), 1720 large (tableaux V et IX).

Lorsqu'on passe aux complexes, quelques-unes des raies et bandes sont exaltées : peut-être cette exaltation est-elle due à des fréquences très voisines des groupes molybdiques ou bien à l'apparition de nouvelles raies ⁽³⁾.

2. Dimolybdamalate d'Ammonium :



Solutions et cristaux exposés bleuissent facilement sous l'effet des radiations. J'ai observé le même phénomène pour l'acide métamolybdique.

1. Mannebach et Verleysen, Lemaître, Mannebach et Tchang, *Ann. de la Soc. scient. de Bruxelles*, 56 (1936), p. 349; 57 (1937), pp. 31 et 120.

2. Delfosse, Jungers, Lemaître, Tchang et Mannebach. *Nature*, 139 (1937), p. 1111.

3. M^{me} François Douvillé, MM. Clément Duval et J. Lecomte, *C. R.*, t. 212, p. 953-956, 1941.

a) *Solutions*: 1° (Concentration $\frac{1}{2}$ mol.-gr. au litre). — On y retrouve le spectre de l'acide molybdique. Le paquet caractéristique du groupe MoO^3 se fait aussitôt remarquer par sa netteté et par son intensité. Comme celui de l'ac. métamolybdique, il contient la raie correspondant à la vibration symétrique, 943 cm^{-1} (légèrement inférieure à celle de l'acide: 950 cm^{-1}), la bande donnée par la fréquence 901 cm^{-1} (même que celle de l'acide) et la raie fine dont la fréquence est 853 cm^{-1} (même que celle de l'acide). Cette troisième raie est absente sur les spectres des autres complexes molybdomaliques dont la fréquence symétrique s'écarte davantage de celle de l'ac. métamolybdique.

On retrouve aussi les deux basses fréquences caractéristiques également du groupe MoO^3 et qui sont 211 et 370 cm^{-1} . Les raies et bandes qui leur correspondent sont assez intenses et leurs maxima sont nets. J'ai rencontré beaucoup moins de netteté à propos des paramolybdates en sol. et de l'acide métamolybdique. La fréquence 252 cm^{-1} donne une bande dont l'intensité n'est pas négligeable. Je n'ai pas retrouvé cette bande sur les enregistrements des autres complexes molybdomaliques qui présentent plus de fond continu à cet endroit du spectre. Il en est de même pour l'ac. métamolybdique. Les bandes faibles correspondant aux fréquences 431 cm^{-1} et 293 cm^{-1} environ s'y trouvent également.

2° Avec quelques modifications, on retrouve dans ces complexes le spectre Raman de l'ac. malique. Il y est même beaucoup plus facile à observer que dans l'acide seul. Une des variations les plus marquantes est celle subie par la fréquence des oscillations du groupe carboxyle $\text{C}=\text{O}$ de l'acide. Quand il s'agit de l'ac. malique seul, on voit sur les spectres à côté de la bande caractéristique du groupe $\text{C}=\text{O}$, une autre bande plus large et beaucoup moins intense. Sur les enregistrements microphotométriques les deux bandes se font suite. Lorsqu'on passe au dimolybdomalate d'am. on constate sur un intervalle de fréquences à peu près équivalent à celui des deux bandes de l'acide, une

raie et une bande (peut-être bien double) qui auraient subi en somme un décalage vers les petites fréquences. Voici les valeurs extrêmes de cet intervalle : 1570 cm^{-1} — 1670 cm^{-1} . La différence entre ces deux valeurs est de 100 cm^{-1} environ. On a pour l'acide seul les fréquences extrêmes 1621 — 1720 cm^{-1} environ. La différence entre la 1^{re} et la dernière de ces valeurs est encore de 100 cm^{-1} environ. Un recul et même un enchevêtrement entre les bandes ne me paraît pas impossible quand on passe de l'acide au complexe.

Pour les autres raies et bandes voir les tableaux IV, V et IX.

b) *Cristaux*. — Des spectres Raman ont été pris même avec un cristal unique. Malheureusement la partie exposée bleuissait beaucoup sous l'action des radiations de l'arc à vapeur de mercure. Ce phénomène ne s'est pas produit avec les cristaux de molybdodimalate. Il s'agit donc d'une *réaction caractéristique du groupement tétra ou métamolybdique*, puisqu'elle nous a aussi gênés, lors de l'étude de l'acide métamolybdique. Les clichés obtenus et leurs enregistrements microphotométriques permettent le repérage du paquet caractéristique du groupe MoO^3 . On y remarque une modification : la bande qui accompagne toujours la raie symétrique paraît *dédoublée*. Le cliché n'est d'ailleurs pas net. Le repérage de la raie symétrique est sûr : 941 cm^{-1} . Voici les autres fréquences que je donne avec quelques réserves : 909-882 (dédoublement de la bande) et 848 cm^{-1} . Cette dernière valeur rappelle la fréquence 853 cm^{-1} que je considère jusqu'ici *caractéristique du groupement méta ou tétramolybdique*.

3. Molybdodimalate d'ammonium neutre :



a) *Solutions*. — Les spectres ont été pris à la concentration de une et deux molécules-grammes au litre. Je n'ai pas constaté de différence spectrale sensible due à l'effet de concentration.

1^o Le spectre de l'acide métamolybdique n'y est plus au

complet du moins en ce qui concerne le paquet caractéristique de raies. J'ai vainement cherché la 3^e fréquence du paquet de l'acide. D'autre part, la fréquence des oscillations symétriques s'écarte davantage de la fréquence équivalente de l'acide que ne le fait celle du dimolybdomalate d'am. : 924 cm^{-1} au lieu de 950 cm^{-1} . La bande qui l'accompagne a son maximum donné par la fréquence 897 cm^{-1} , très proche de la fréquence 901 cm^{-1} qui est celle de l'acide métamolybdique. C'est tout pour le paquet caractéristique de raies. Les fréquences 211 et 375 cm^{-1} du groupe MoO_3 donnent une bande large et une raie à maximum net.

2° Pour ce qui est du spectre de l'ac. malique, on le retrouve avec quelques modifications. La remarque concernant la bande des oscillations du groupe carboxyle $\text{C}=\text{O}$ faite à propos du complexe précédent semble s'appliquer à celui-ci : une large bande qui paraît triple et avoir un maximum central est comprise entre les fréquences 1570 et 1688 cm^{-1} environ. L'intervalle $1570\text{-}1688$ est supérieur à l'intervalle $1570\text{-}1670$ du dimolybdomalate d'am. et s'étend davantage du côté des grandes fréquences. Quant au reste du spectre, on est frappé par une exaltation particulière de l'intensité de certaines raies : la raie qui correspond à la fréquence 1405 cm^{-1} caractéristique du groupe CH_2 (d'après la littérature) et la raie donnée par la fréquence 1307 cm^{-1} attribuables d'après la littérature aux oscillations de H perpendiculaires au trait de valence sont exaltées. La raie qui a pour fréquence 1099 cm^{-1} se fait aussi remarquer par une exaltation de son intensité. Cette dernière fréquence correspond à la fréquence $1137\text{-}1142$ (oscillations de $\text{H}_\perp$ au trait de valence) des spectres des complexes molybdotartriques et qui est également fort exaltée. Les liaisons de coordination auraient quelque chose de commun dans ces complexes différents.

Voir pour le reste du spectre les tableaux IV, V et IX.

b) *Cristaux*. — Contrairement au dimolybdomalate d'am. les spectres des cristaux sont extrêmement nets à l'endroit du paquet caractéristique. Ces corps ne bleuissent pas. La

bande qui accompagne la raie symétrique est *dédoublée* en deux raies fines. Les fréquences correspondantes à ces 3 raies du paquet sont données avec précision : 912, 887, 875 cm^{-1} . Il ne semble pas qu'il y ait une fréquence correspondant à la fréquence 853 cm^{-1} de l'acide et du dimolybdomalate d'ammoniaque.

Molybdodimalate acide d'Ammonium :



Solutions. — Leurs concentrations ont été voisines de la saturation, c'est-à-dire inférieures à 1 molécule-gramme au litre. Les spectres sont moins exaltés en intensité que ceux du corps neutre.

1° On y retrouve le spectre de MoO_3 avec le paquet caractéristique de raies dont les fréquences sont voisines de celles du complexe neutre : 926 cm^{-1} et 899 cm^{-1} .

Les bandes correspondant aux fréquences 211 et 377 cm^{-1} sont assez fortes.

1° Pour ce qui est du spectre de l'ac. malique, la bande comprise entre les fréquences 1570 et 1716 cm^{-1} environ est plus large que la bande correspondante des complexes précédents. La fréquence 1716 cm^{-1} a une valeur tout à fait voisine de la fréquence 1720 cm^{-1} nécessaire aux oscillations $\text{C} = \text{O}$ quand l'ac. malique est seul. L'intensité de cette bande, vue qualitativement, semble se maintenir par rapport à celles du spectre alors que dans le cas du complexe neutre elle est nettement inférieure.

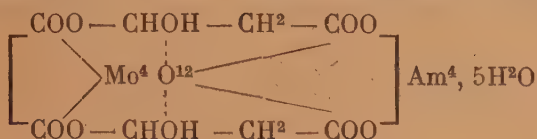
Voir les tableaux IV, V et IX pour les différentes raies et bandes.

III. — Discussion.

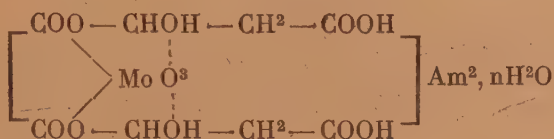
a) E. Darmois ⁽¹⁾ a donné les formules développées suivantes pour les molybdomalates.

1. E. Darmois, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. 39, p. 1515 1926.

1° Dimolybdomalate d'Am. : $4 \text{ MoO}^3, 2 \text{ M}(\text{NH}^4)^2, 5 \text{ H}_2\text{O}$.



2° Molybdodimalate d'Am. acide : $\text{MoO}^3, 2 \text{ MH} (\text{NH}^4) \text{ n H}_2\text{O}$.

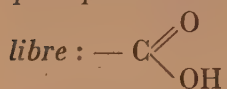


Les spectres Raman obtenus confirment les hypothèses de E. Darmois. En effet, le paquet caractéristique des groupes MoO^3 renferme, quand il s'agit de l'acide métamolybdique et du complexe : dimolybdomalate d'Am., une fréquence *supplémentaire* (850 cm^{-1} environ) que l'on ne retrouve pas avec les spectres des autres corps où MoO^3 entre en composition. C'est donc la fréquence caractéristique d'un groupe formé d'un certain nombre d'individus MoO^3 et ce nombre est *quatre*. La réunion de 4 MoO^3 donne lieu à une fréquence voisine de 850 cm^{-1} . La raie correspondante est fine.

D'autre part, quand on passe du dimolybdomalate d'Am. aux molybdodimalates : neutre ou acide, la fréquence symétrique varie d'une vingtaine d'unités Raman alors qu'on enregistre à peine une variation pour cette fréquence lorsqu'on compare entre eux les deux molybdodimalates : neutre et acide. Rappelons aussi que dans le cas des complexes molybdotartriques et tungstotartriques (Chapitre VI), la fréquence symétrique varie à peine lorsqu'on compare les complexes dont le rapport $\frac{\text{TH}^2}{\text{A}} = 1$ à ceux dont le rapport $\frac{\text{THNa}}{\text{A}} = 2$. Par conséquent le complexe dimolybdomalique renferme bien un nombre de MoO^3 différent de celui que possèdent les deux complexes molybdodimaliques pour lesquels ce nombre est le même. Tout est en faveur du nombre 4 pour le dimolybdomalate d'Am.

Quant au spectre de l'acide malique qui entre en composition, l'exaltation de l'intensité de certaines raies est d'accord avec les liaisons de coordination proposées par E. Darmois. La discussion sera faite dans les chapitres suivants concernant les autres complexes étudiés (molybdotartriques et tungstotartriques). Disons en deux mots : si les groupes alcool interviennent dans les liaisons complexes, on peut supposer que O, plus déformable que H, est attaqué de préférence. Le couplage OH deviendrait plus lâche sinon nul ; des oscillations CH ($\perp$ au trait de valence) ou CH^2 pourraient être renforcées.

Pour ce qui est de la fréquence du groupe carboxyle $\text{C} = \text{O}$, elle se retrouve avec les spectres du molybdodimalate acide puisque la large bande qui est dans cette région va jusqu'à 1716 cm^{-1} environ. *Par conséquent, le molybdodimalate acide renferme bien des groupes — COO — asymétriques qui conservent la structure qu'ils avaient dans l'acide*



Quand il s'agit du molybdodimalate neutre d'Am., la fréquence la plus haute atteint 1688 cm^{-1} environ. Le groupe — COO — qui n'intervient pas dans les liaisons complexes semble subir quelques modifications par introduction d'un groupe NH_4 . Ceci est tout à fait conforme aux formules proposées par E. Darmois : il n'y a plus de groupe acide dans complexe neutre. Les groupes — COO — intervenant dans les liaisons complexes tendraient vers une certaine symétrie de leur structure. Les groupes — COO — liés à un radical ammonium seraient modifiés aussi.

On pourrait se demander à la rigueur si la raie fine (863 cm^{-1}) du paquet caractéristique du spectre Raman des cristaux de paramolybdate d'Am. n'est pas due à des vibrations du genre de celles qui donnent la 3^e raie fine (853 cm^{-1}) du paquet de l'acide métamolybdique et du dimolybdomalate d'Am. (solutions aqueuses et état cristallin). La comparaison par superposition des clichés m'a fait rejeter cette hypothèse et voici pourquoi : quand on passe des

cristaux paramolybdiques à l'acide métamolybdique, le paquet, sans cette raie, se déplace en bloc vers les fréquences Raman croissantes. *Seule, cette raie fine évolue en sens inverse.* J'ai vérifié cette loi pour plusieurs substances dont j'ai comparé le paquet caractéristique à celui de l'acide. Il me semble plutôt que dans le cas du paramolybdate à l'état cristallin, cette fréquence est celle de la maille cristalline paramolybdique. Elle n'a rien de commun avec la fréquence 853 cm^{-1} du groupe tétra ou méta de l'acide colloïdal de Graham et du dimolybdomalate d'Am.

b) *Que peut-on dire de l'individu MoO^3 entrant en composition dans les corps que nous avons étudiés.*

Selon toute vraisemblance et la fréquence 850 cm^{-1} mise à part, les autres fréquences dont il a été question dans ce chapitre sont celles des oscillations du système MoO^3 . J'ai trouvé une seule raie polarisée. *A priori*, on ne peut donc pas admettre le système pyramidal à symétrie C_{3v} parce qu'il exige deux raies polarisées. D'autre part, le système plan du triangle avec Mo au centre et les trois O au sommet, s'il existe, est selon toute probabilité, *très déformé*. En effet, d'après ce que nous avons vu :

1° L'application des relations *des forces centrales* de Radakovic conduit comme pour les corps neutres à une force négative alors que l'on cherche des forces d'attraction ;

2° Le spectre Raman de ces corps possède un nombre de fréquences supérieur à trois qui est celui du système de symétrie D_{3h} ;

3° Le facteur de dépolarisation de la raie polarisée est fort.

D'autres études sont indispensables pour pouvoir parler avec plus de précision sur la configuration de MoO^3 .

J'ai calculé de la même manière que pour les molybdates neutres l'amplitude de vibration, a , en supposant Mo fixe lors des oscillations symétriques du système MoO^3 . Cette

fois-ci je divise le quantum d'énergie absorbé par $\frac{1}{3}$ c'est-à-dire :

$$\frac{1}{2} m \omega^2 a^2 = \frac{1}{3} h\nu$$

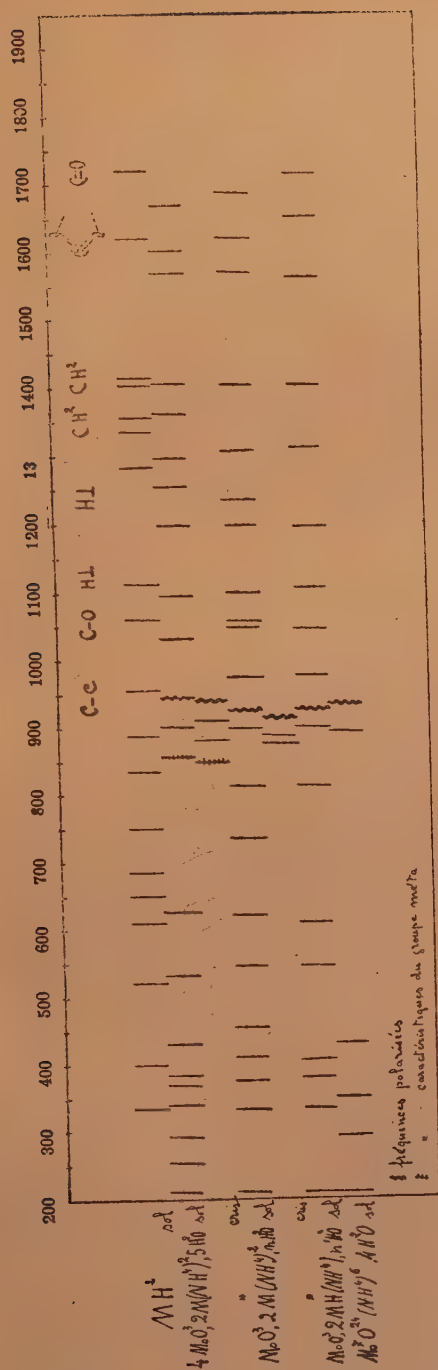
Il vient en employant les mêmes notations (voir chapitre II).

$$a = \sqrt{\frac{h N}{6 \pi^2 m C n}}$$

TABEAU VIII

Substances		Liaison	ν cm ⁻¹	a (Å)
7MoO ³ , 3Am ² O.4H ² O	sol	Mo — O	938	1,03858
»	cris	Mo — O	935	0,03864
4MoO ³ , H ² O = Mo ⁴ O ¹² H ²	sol	Mo — O	950	0,03834
4MoO ³ , 2M(Am) ² , 5H ² O	sol	Mo — O	943	0,03848
»	cris	Mo — O	941	0,03852
MoO ³ .2M(Am) ² .nH ² O	sol	Mo — O	924	0,03887
MoO ³ .2MHAm. n'H ² O	sol	Mo — O	926	0,03883
MoO ³ .2M(Am) ² .nH ² O	cris	Mo — O	912	0,03958

TABLEAU IX



Spectres Raman en cm^{-1} calculés d'après les spectres qui sont la somme des radiations $i + I$.

CHAPITRE VI

COMPLEXES TUNGSTOTARTRIQUES ET MOLYBDOTARTRIQUES

I

1. Généralités.

Comme Yeu Ki Heng ⁽¹⁾ venait de démontrer l'existence de complexes tungstotartriques et molybdotartriques en solution aqueuse, j'ai essayé une étude comparative par effet Raman dans ce domaine ⁽²⁾ ⁽³⁾. La comparaison est faite entre l'acide tartrique, ses sels alcalins et les complexes.

Soit A le groupement MoO^3 ou bien WO^3 ; seuls les spectres Raman des complexes de la forme : $(\text{TH}^2. \text{A}) \text{Na}^2$ et $(2 \text{ TH}^2. \text{A}) \text{Na}^4$ ont été pris. Nous verrons par la suite que je préfère écrire ce dernier complexe de la manière suivante : $[2\text{THNa. A}] \text{Na}^2$.

2. Préparation.

a) *Complexes tungstotartriques.* — Pour les procédés de préparation, j'ai suivi les indications qui figurent dans la thèse de Yeu Ki Heng qui a essayé de faire cristalliser ces complexes. Il a réussi à en avoir en faible quantité des cristaux microscopiques.

1° En partant d'une solution de WO^4Na^2 , $2\text{H}^2\text{O}$ et d'une

1. Yeu Ki Heng, Thèse Paris, 1936, N° d'ordre 2484.

2. M^{lle} Marie Théodoresco, C. R. 203, 1936, p. 668.

3. M^{lle} Marie Théodoresco, C. R. 204, 1937, p. 1649.

autre de THNa , on obtiendrait, après les avoir mélangés dans des proportions convenables, le complexe $2 \text{ TH, Na. WO}^4\text{Na}^2$ auquel Yeu Ki Heng attribue la formule : $(2\text{TH}^2. \text{WO}^3) \text{Na}^4$. Je préfère la formule suivante, indiquée déjà plus haut : $(2\text{THNa. WO}^3)\text{Na}^2$.

2° On mélange dans les proportions de un à un des cristaux de TH^2 et des cristaux de WO^4Na^2 , $2 \text{ H}^2\text{O}$ et ensuite on dissout le tout. Il s'en formerait le complexe $[\text{TH}^2\text{WO}^3] \text{Na}^2$. Le mélange des solutions ne donnerait pas le même résultat d'après Yeu Ki Heng.

3° Le complexe $[\text{TH}^2. 2 \text{ WO}^3] \text{Na}^2$ offre un état colloïdal de sorte que je n'ai pas cherché à en obtenir le spectre Raman.

b) *Complexes molybdotartriques.* — Nous allons aussi donner les procédés de préparation des molybdotartrates à cause de l'analogie qu'offrent leurs spectres Raman avec ceux des tungstotartrates.

1° Complexe $[2\text{TH}^2. \text{MoO}^3] \text{Na}^4$ ou plutôt $[(2\text{THNa}) \text{MoO}^3]\text{Na}^2$: on mélange dans les proportions convenables une solution de THNa avec une autre de MoO^4Na^2 , $2 \text{ H}^2\text{O}$.

2° Complexe $[\text{TH}^2. \text{MoO}^3] \text{Na}^2$: on mélange une solution de TH^2 avec une autre de MoO^4Na^2 , $2 \text{ H}^2\text{O}$ en tenant compte des proportions théoriques.

Rappelons que Gernez avait aussi remarqué l'existence d'un composé en introduisant MoO^4Na^2 , $2 \text{ H}^2\text{O}$ dans une solution de TH^2 .

II. — Spectre Raman.

1° Le paquet de raies caractéristique des tungstates et des molybdates (tableau IV, VI et X), quels qu'ils soient, attire l'attention sur chacun de ces spectres. Les deux autres bandes d'intensité moyenne, caractéristiques elles aussi des groupes WO^3 , MoO^3 , semblent y être. Une superposition de ces bandes avec des raies de TH^2 est possible.

2° On y retrouve également avec des modifications de fréquences et quelquefois d'intensité les raies et bandes de

TH² en solution ; mais nous nous éloignons, avec ces complexes, des borotartrates (voir chapitre suivant) quand il s'agit de la fréquence des oscillations du groupe C = O. Nous ne retrouvons plus la bande qui lui correspond sur les clichés, nette, intense, séparée du reste du spectre alors que l'on y reconnaît les autres raies et bandes de TH² en solution. A-t-elle reculé vers les petites longueurs d'onde ? et se trouve-t-elle englobée dans la bande voisine, très large, qui a gagné en étendue et en intensité par rapport à la bande correspondante de TH² en solution ? C'est à le croire. Nous nous sommes posé la même question pour TK² et TKNa. Un cliché fortement exposé de [2THNa, WO³] Na² nous permet de constater que cette large bande est nettement double. Nous ne remarquons pas le dégradé frappant que l'on voit sur les spectres et les enregistrements de TK² et de TKNa en solutions (du côté des grandes longueurs d'onde). (voir chapitre suivant)

Les fréquences auxquelles est due cette bande vont approximativement de 1561 à 1657 cm⁻¹ dans le cas du complexe (TH². MoO³) Na², de 1561 à 1661 cm⁻¹ pour le complexe (2THNa, MoO³) Na², de 1607 à 1675 cm⁻¹ quand il s'agit de (TH². WO³) Na² et de 1597 à 1670 cm⁻¹ lorsqu'on considère (2THNa, WO³) Na². Les extrémités de ces bandes sont floues ; le repérage ne peut donc pas en être précis et nous ne pouvons pas en tirer de loi. La seule remarque justifiée c'est que ces bandes sont plus intenses et plus larges qualitativement que les bandes correspondantes, très faibles, de TH² en solution. J'attribuerais ce fait à un effet de voisinage entre la bande commune à TH² et aux complexes, d'une part, et les bandes des oscillations occasionnées par les modifications de structure des groupes — COO — lors de la formation complexe, d'autre part.

Une des raies des spectres Raman de ces quatre complexes a son intensité modifiée, c'est-à-dire particulièrement *exaltée* qualitativement par rapport à la raie correspondante de TH² en solution. C'est la raie due à la fréquence 1137 cm⁻¹ lorsqu'il s'agit de TH² en solution. Nous trouvons un fait analogue à propos des complexes molybdo-maliques. Si

l'on considère le sel neutre TK^2 en solution, *c'est une autre raie*, celle qui correspond à la fréquence 989 cm^{-1} des oscillations C-C, d'après la littérature, qui se fait remarquer par une intensité particulière. Qualitativement, l'exaltation de la raie 1137 cm^{-1} paraît plus forte sur les spectres des molybdotartrates que sur ceux des tungstotartrates. La fréquence que nous venons de considérer reste stationnaire ou bien elle augmente quand on passe de l'acide aux quatre complexes alors qu'au contraire elle diminue lorsqu'on la compare à celle de TK^2 en solution.

On remarque sur les spectres des tungstotartrates à côté de la raie caractéristique résultant des oscillations symétriques du groupe WO^3 , une raie très fine, très nette et intense. La fréquence qui la caractérise est de l'ordre de 924 cm^{-1} . Cette fréquence se retrouve avec les spectres des molybdotartrates, mais la raie est plus ou moins englobée par le paquet caractéristique du groupe MoO^3 . Mon attention a également été attirée par les fréquences 945 et 950 cm^{-1} des borotartrates. Il me semble donc que quel que soit le complexe parmi ceux que je viens de citer, ces fréquences ont une cause commune : *une liaison de la formation complexe*. En cherchant bien, on devine, sur les spectres de TH^2 et de TK^2 en solutions, une raie à cet endroit du spectre. Il s'agirait donc d'un voisinage entre une raie très faible de TH^2 et une autre résultante de la formation complexe (Tableau X).

III. — Discussion.

Nous nous trouvons donc en présence de composés différents d'un sel neutre alcalin de TH^2 , quoique peut-être moins différents en ce qui concerne la structure du groupe — COO — que ne le sont les complexes borotartriques (chapitre VIII) étant donné ce que nous venons de voir.

D'après la littérature, les fréquences aux environs de 1.000 cm^{-1} sont attribuées aux oscillations C—C, les fréquences comprises entre 1.000 et 1.100 cm^{-1} sont dues aux oscillations C—O, les fréquences qui vont de 1.100 à 1.300

indiquent des oscillations de H perpendiculaires au trait de valence.

Si nous supposons que les liaisons internes ont lieu entre l'O du doublet OH (fonction alcool) parce que c'est le plus déformable des deux atomes O et H et les groupements WO^3 ou bien MoO^3 , le couplage OH deviendrait plus lâche ou nul et les oscillations de H perpendiculaires au trait de valence seraient facilitées. La fréquence 1137 cm^{-1} de TH^2 en solution donnerait une raie dont l'intensité serait renforcée dans le cas des complexes. Cette fréquence a sa correspondante pour un phénomène analogue quand on considère les spectres des molybdomalates.

Très probablement, le groupe $-\text{COO}-$ des complexes molybdotartriques et tungstotartriques subit une modification de structure. Si on admet que dans l'acide celle-ci est asymétrique, c'est-à-dire de la forme :

$-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}- \end{array}$, on pourrait

supposer que dans les complexes elle deviendrait symétrique, c'est-à-dire de la forme :

$-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \text{---} \\ \searrow \text{O} \text{---} \end{array}$. L'atome C

échangerait avec chaque O trois électrons de valence au lieu de quatre. Le 4^e électron de valence de O intervient dans la formation complexe.

Lorsqu'on compare les spectres des complexes du type $(2\text{TH}^2.\text{A})\text{Na}^4$ ou plutôt $(2\text{THNa.A})\text{Na}^2$ à ceux du type $(\text{TH}^2.\text{A})\text{Na}^2$, à condition que A représente le même groupement, on enregistre à peine quelques différences de fréquence pour les oscillations correspondantes. La fréquence symétrique résultant des oscillations du groupement MoO^3 ou bien du groupement WO^3 subit une très légère modification (plus sensible dans le cas des molybdotartrates) quand on passe des complexes $(2\text{THNa.A})\text{Na}^2$ aux complexes $(\text{TH}^2.\text{A})\text{Na}^2$ correspondants. Pour arriver à ces complexes, nous sommes partis d'un molybdate et d'un tungstate neutres. Dans le cas des molybdotartrates, la comparaison des fréquences permet de constater que la fréquence de la vibration

symétrique est devenue quasi la même que celle du paramolybdate d'Am (tableau IV, VI et X). C'est donc bien le groupement MoO^3 qui figure dans la formation complexe et non pas l'ion MoO^{4-} . Ceci confirme les hypothèses des chercheurs déjà cités. Dans le cas des tungstotartrates, la fréquence symétrique varie moins quand on passe du tungstate neutre aux complexes, mais la modification subie est dans le même sens que celle qui a lieu pour les molybdotartrates, c'est-à-dire que la fréquence subit un accroissement et tend vers l'une de celles de l'acide métatungstique.

D'après ce que nous venons de voir, nous devons donc nous trouver en présence de corps nouveaux, de complexes. Les hypothèses de Yeu Ki Heng ⁽¹⁾ sont donc exactes. La comparaison des spectres Raman ne s'oppose pas d'une façon générale aux schémas proposés par ce chercheur. Je ne verrais que des modifications de détail et voici pourquoi. Etant donnés les schémas de Yeu Ki Heng, quand on passe du complexe où le rapport $\frac{\text{TH}^2}{\text{A}} = 1$ à celui où le rapport $\frac{\text{TH}^2}{\text{A}} = 2$, on se serait attendu à quelque différence spectrale plus marquée dans la région où l'on cherche la bande des oscillations des groupes — COO —. Cette différence cherchée est assez nette dans le cas des complexes molybdomaliques (voir chapitre VII) dont les formules de constitution ont été établies par E. Darmois ⁽²⁾.

Un cliché fortement exposé du complexe: $(2\text{THNa} \cdot \text{WO}^3) \text{Na}^2$ nous permet de constater que la bande $1597\text{--}1670 \text{ cm}^{-1}$ est nettement double: $1597 - 1648$ et 1670 cm^{-1} environ. Elle semble aussi double sur des enregistrements du complexe $(\text{TH}^2 \cdot \text{Wo}^3) \text{Na}^2$. A bien chercher, on la croirait aussi double sur les spectres des molybdotartrates.

Je suis donc portée à penser que dans le cas du complexe dont le rapport $\frac{\text{TH}^2}{\text{A}} = 2$, il n'y aurait pas de groupe acide libre contrairement aux complexes molybdomaliques qui en

1. Thèse, Paris 1936, N° d'ordre 2484.

2. E. Darmois, C. R., t. 182, p. 455, 1926.

conserveraient. D'ailleurs pour arriver aux formations complexes tungstotartriques et molybdotartriques, de rapport $\frac{TH^2}{A} = 2$, nous sommes partis de solutions de $THNa$.

De sorte qu'aussi bien les complexes dont le rapport $\frac{TH^2}{A} = 1$ que ceux dont le rapport $\frac{THNa}{A} = 2$ (je préfère l'écrire ainsi) n'auraient pas de groupe acide dont la structure serait celle admise pour l'acide tartrique : — $C \begin{smallmatrix} \nearrow \\ \searrow \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} O \\ \end{smallmatrix}$. Les

groupes — COO — qui n'interviendraient pas dans les liaisons complexes seraient des groupes — $COONa$ — et non pas des groupes — $COOH$ — c'est-à-dire des groupes de structure différente.

TABLEAU X. — Fréquences en cm^{-1} .

	C—C	C—O	H I	H I	H I	H I	CH ₂	O=C=O
MoO ₃ .Na ⁺ .2H ₂ O	sol	316						
AT	sol	267						
(TH ₂ .MoO ₃).Na ⁺	sol	r.						
(2THNa.MoO ₃).Na ⁺	sol	r.						
Mo ₂ O ₃ .(NH ₄) ₂ .4H ₂ O	sol	211 298						
TK ²	sol							
WO ₃ .Na ⁺ .2H ₂ O	sol							
AT	sol	267						
(TH ₂ .WO ₃).Na ⁺	sol	r.						
(2THNa.WO ₃).Na ⁺	sol	r.						
TK ²								

ex. = exaltée.

 $r. = \text{raie.}$

Les flèches en traits pointillés ont pour but d'attirer l'attention sur l'évolution que subissent les anions MoO_4^{4-} et WO_4^{2-} quand ils entrent dans une formation complexe. Les fréquences en cm^{-1} des paquets caractéristiques tendent vers celles des groupes MoO_3 et WO_3 (Voir pages 53 et 84).

CHAPITRE VII

COMPLEXES BOROTARTRIQUES

I. — Généralités.

Au cours de leurs recherches polarimétriques, Biot ⁽¹⁾ et Gernez ⁽²⁾ avaient remarqué que le pouvoir rotatoire des solutions aqueuses d'acide tartrique, corps possédant 2 fonctions acides et 2 fonctions alcools, était considérablement modifié par l'addition de substances dénuées de pouvoir rotatoire comme l'acide borique, les molybdates, les tungstates, etc...

En 1922, Lowry et Austin suggérèrent que les molécules possédant la fonction alcool étaient susceptibles d'attirer le groupe B. OH.

Ces travaux ont été systématiquement repris par E. Darmois ⁽³⁾ qui a montré que les modifications observées sur le pouvoir rotatoire des solutions mentionnées étaient dues à la formation de complexes.

Bæssken ⁽⁴⁾ et ses collaborateurs ont travaillé de leur côté sur les hydro-acides et ont montré qu'un groupe carboxyle à proximité d'un groupe hydroxyle pouvait prendre part à la formation d'un complexe.

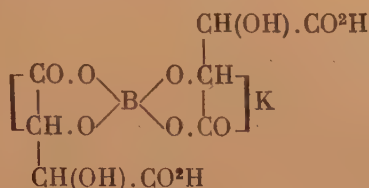
1. Biot, *Ann. de Chimie et Phys.*, 1844, 1850, 1860.

2. Gernez, C. R. t. 106 (1888), p. 1527.

3. E. Darmois, *J. Chim. Phys.*, t. 23, 1926, p. 130 ; t. 23, 1926, p. 649 ; t. 27, 1930, p. 179.

4. Proc. K. Akad.-Wetensch. Amsterdam, 1924, 27, 174. *Rec. Trav. Chim.*, 1930, 40, 711.

En 1929, Lowry⁽¹⁾ est arrivé à isoler un complexe borotartrique de potassium correspondant au composé acide 2TH^2 . $\text{B}(\text{OH})^3$ signalé par E. Darmoy. Lowry attribuait à ce complexe la formule développée suivante qui accorde au Bore une *coordination tétravalente* :



Il écrivait la formule non développée :



Quelques années plus tard, Mlle Uri⁽²⁾ entreprenait au laboratoire des mesures cryoscopiques du complexe de Lowry dans SO^4Na^2 , $10 \text{ H}_2\text{O}$ fondu. Elle conclut que la formule proposée par Lowry ne pouvait s'appliquer au complexe en solution dans SO^4Na^2 , $10 \text{ H}_2\text{O}$.

Yeu Ki Heng⁽³⁾ a fait des mesures polarimétriques par la méthode des variations continues sur les mélanges



en solution aqueuse. Ces deux chercheurs ont envisagé la dissociation en solution du complexe de Lowry. Mlle Uri a émis l'hypothèse d'une dissociation en une molécule de TH^2 et en une autre de sel complexe



Yeu Ki Heng croit à la dissociation en une molécule de TH^2 et en une autre de sel complexe BTK .

E. Darmais et Yeu Ki Heng ont observé l'existence de composés $\text{T} (\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{BO}^2\text{Na}$ et $\text{T}(\text{CH}^3)^2\text{BO}^2\text{Na}$. Yeu Ki Heng

1. Lowry, J., of the Chemical Society, t. 133, 1929.

2. Diplôme, d'E. S., Paris 1934 N° 555.

3. Thèse Paris, 1936 N° d'ordre 2484.

serait arrivé à faire cristalliser le complexe résultant de la réaction :



dans lequel BO serait lié aux fonctions alcools.

C'est alors que j'ai entrepris au laboratoire des recherches dans le but de comparer le spectre Raman des solutions aqueuses de l'acide tartrique (TH^2) à celui des solutions des complexes borotartriques (¹). Plus tard, lorsque je suis arrivée à obtenir le spectre Raman des poudres cristallines, j'ai essayé d'avoir aussi celui du complexe BT^2K à l'état cristallin. Par la suite, j'ai étendu les recherches dans ce domaine, et la comparaison va être faite entre les fréquences Raman des solutions de TH^2 , de BT^2K , de BTK , de TK^2 , de TKNa (sel de Seignette) et de quelques-unes de ces substances à l'état cristallin. Il m'a paru intéressant de comparer les spectres de ces complexes aussi à ceux des sels alcalins neutres de TH^2 .

Le borotartrate de potassium BT^2K a été préparé par la méthode indiquée par E. Darmois :



Pour l'obtenir, il faut opérer avec précaution et de la manière qui suit : on prend une solution concentrée de KOH, cinq molécules-grammes au litre, et si on en prélève 20 cc., on y dissout à l'ébullition et par petites quantités 6,2 gr. de BO^3H^3 ; après que tout l'acide borique, plus soluble que l'acide tartrique, a été dissous, on y ajoute par très petites portions 30 gr. de TH^2 sans cesser de faire bouillir la solution. C'est donc BO^2K qui agit sur TH^2 .

Si ces précautions ne sont pas prises, du TKH, très peu soluble, précipite. Lorsqu'on a opéré avec soins, les cristaux caractéristiques du complexe se forment du jour au lendemain. Ils se groupent en boules et même en cylindres et sont très solubles dans l'eau. A condition de les faire cristalliser dans très peu d'eau (la solution est alors visqueuse) on obtient la même présentation en boules ou cylindres à

1. M^{lle} Marie Théodoresco. C. R., 202, 1936, p. 1676.

chacune des recristallisations. Après filtration des solutions aqueuses concentrées, mais non visqueuses, il reste facilement sur le filtre un léger précipité que l'on remarque également lorsque la solution qui a été ultrafiltrée date d'un certain nombre de jours. Le complexe subit donc une évolution en solution aqueuse : il se forme vraisemblablement du bitartrate qui précipite.

Yeu Ki Heng ayant émis l'hypothèse que le complexe se décomposerait en sol en une molécule de TH^2 et une autre de BTK , des spectres Raman ont été pris des solutions aqueuses du corps obtenu en procédant de la même manière que pour avoir le complexe BT^2K , mais avec les proportions suivantes : une molécule de TH^2 pour une molécule de BO^3H^3 et une de KOH :



qui ne cristallise pas.

II. — Spectres Raman.

Beaucoup de fond continu rend le repérage des spectres de ces complexes très incertain et je n'ai pas pu pointer toutes les raies (tableau XI).

Les spectres Raman de l'ac. tartrique et ceux des complexes borotartriques sont *assez semblables qualitativement*. On remarque *bien plus de différence entre ceux de TH^2 en solution et ceux de TK^2 en solution*. On retrouve sur les spectres Raman des complexes en solution les raies de TH^2 en solution avec quelques décalages plus ou moins notables ou bien même sans aucun déplacement appréciable. A remarquer que *les fréquences ne varient pas toujours dans le même sens quand on passe des solutions de TH^2 à celles de chacun des deux complexes*. Ceci me fait penser que la constitution de ces deux corps en solution n'est peut-être pas tout à fait celle adoptée par Yeu Ki Heng. Quand on passe de l'acide aux complexes, on voit des fréquences qui ont subi une augmentation par rapport à l'un des complexes et une diminution par rapport à l'autre.

Le spectre Raman des cristaux de BT^2K est noyé dans le fond continu qui masque la plupart des raies, mais que l'on devine suffisamment pour conclure que ce spectre *n'est pas très différent* de celui du complexe à l'état aqueux. Deux des raies se font remarquer sur les spectres des cristaux par une *exaltation de leur intensité*. Elles sont dues aux fréquences 1137 et 1194 cm^{-1} . Ce n'est pas qu'on ne retrouve pas ces fréquences, la première avec TH^2 en solution et la seconde avec TKNa à l'état de cristal unique, mais pour ces deux derniers corps, la raie correspondante ne tranche pas par une intensité particulière.

La fréquence 1725 cm^{-1} des oscillations de valence de la liaison $\text{C}=\text{O}$ augmente d'une quinzaine d'unités Raman seulement si l'on considère le maximum de la bande, 1740 cm^{-1} , quand on passe des solutions de TH^2 à celles de BT^2K . Cette augmentation s'accroît encore un peu lorsqu'on passe à celles de BTK : 1747 cm^{-1} . La bande correspondante paraîtrait double et plus large sur les enregistrements microphotométriques, mais je donne cette appréciation sous toutes réserves car le fond continu y est peut-être pour quelque chose.

Dans ce cas il y aurait deux fréquences très rapprochées l'une de l'autre : la plus basse serait celle des oscillations

$\text{C}=\text{O}$ dans le groupe $\text{—C}\begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$ restée libre et la plus haute

serait celle des oscillations du groupe carboxyle $\text{C}=\text{O}$ relié

à $\text{—C}\begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array}$. Mais encore une fois, on ne peut affirmer

que cela soit. On peut seulement dire que si l'on admet la

structure asymétrique $\text{—C}\begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O—} \end{array}$ pour l'acide, elle est conservée par le complexe.

La bande correspondant à cette fréquence semble garder le

même caractère qualitatif lorsqu'on passe de l'acide au complexe en solution ou à l'état cristallin. Je ne peux pas dire si elle est plus large sur les spectres des complexes que sur celui de l'acide ou bien si elle est double quand il s'agit du complexe (On le dirait d'après les enregistrements).

Si nous comparons les spectres de BT^2K à l'état cristallin et en solutions aqueuses, la bande dont nous venons de parler semble avoir la même position et le même caractère.

Poursuivant les comparaisons entre les complexes et TH^2 en solutions aqueuses, nous constatons que les fréquences 750 cm^{-1} , 676 cm^{-1} , 1089 cm^{-1} , 1137 cm^{-1} , correspondant d'après la littérature à des oscillations des liaisons $C-C$, $C-O$, $C-H$ (les vibrations de H étant perpendiculaires au trait de valence) *varient, en sens inverse* lorsqu'on compare le spectre de l'acide à celui des deux complexes.

Si l'on fait une comparaison du même genre entre les spectres des solutions de TH^2 et ceux des solutions de TK^2 , on trouve des différences bien plus notables que dans les cas précédents. Là où les spectres de TH^2 en solution présentent des bandes *très faibles* correspondant aux fréquences comprises entre $1377-1460\text{ cm}^{-1}$ environ et $1625-1670\text{ cm}^{-1}$ environ, les spectres des solutions de TK^2 et de $TKNa$ ont des bandes *fortes* : la double bande donnée par les fréquences $1353-1367\text{ cm}^{-1}$ environ et $1400-1423\text{ cm}^{-1}$ environ a son intensité *très exaltée* par rapport à celle des autres raies du spectre. Voir à ce sujet la communication dont je viens de prendre connaissance ⁽¹⁾. Autre fait particulier aux spectres de TK^2 et de $TKNa$ en sol, c'est que la bande produite par les fréquences $1593-1666\text{ cm}^{-1}$ environ comprend un maximum pour 1593 cm^{-1} environ et un dégradé très net du côté des grandes longueurs d'onde et que j'ai limité à 1666 cm^{-1} environ. Lorsqu'on considère les corps : TH^2 et ses complexes borotartriques, la raie du groupement $C=O$, large, mais bien nette, est séparée du reste du spectre. Elle perd ces caractères quand il s'agit des sels neutres, alcalins de TH^2 .

1. M^{me} François Douvillé, MM. Clément Duval et Jean Lecompte, C. R., t. 212, p. 953-956, 1941.

Si les bandes d'intensité très faible qui vont de 1377 cm^{-1} environ à 1670 cm^{-1} environ conservent le même aspect qualitatif quand on passe de TH^2 en solutions aux complexes en solutions, elles présentent au contraire, *une exaltation particulière sur les spectres Raman de TK^2 en solution*. La double-bande qui s'étale de 1353 cm^{-1} environ à 1367 cm^{-1} environ et de 1400 cm^{-1} environ à 1423 cm^{-1} environ attire l'attention par l'exaltation de son intensité.

De même, à la fréquence 989 cm^{-1} de TH^2 en solution (cette fréquence est due probablement à une oscillation C — C) correspond la fréquence 996 cm^{-1} de TK^2 . La raie donnée par cette fréquence est fort exaltée dans le cas du sel. Ce caractère est conservé par la raie correspondant à la fréquence 989 cm^{-1} de TK Na à l'état d'un cristal unique.

III. — Discussion.

Nous pouvons donc dire que dans les solutions du complexe de borotartrate de potassium il y a des groupements moléculaires *différents* de ceux que renferment les solutions de TK^2 . Il se forme donc autre chose qu'un sel neutre quand les cristaux du complexe sont dissous dans l'eau. Remarquons que le sel de Seignette (TK Na) en solution aqueuse a un spectre Raman qui paraît être le même que celui des solutions de TK^2 . Nous tenons compte du fait que les cations Na^+ et K^+ ont des propriétés très voisines alors que celles du Bore en sont différentes.

J'ai renoncé à l'étude par Effet Raman des autres complexes cités dans ce chapitre et dont Yeu Ki Heng (1) parle beaucoup dans sa thèse, à cause du fond continu qui masque une partie des clichés dont il vient d'être question. On ne peut que deviner la plupart des raies du spectre de BT^2K à l'état cristallin. A part deux ou trois raies qui se font remarquer par une intensité particulièrement forte, on devine le reste du spectre assez semblable à celui du même complexe en solutions aqueuses. On peut dire, en particulier, que la fréquence des oscillations $\text{C} = \text{O}$ est à peu près la même.

1. Thèse Paris, 1936, N° d'ordre 2484, p. 31.

pour les deux états du complexe BT^2K . Il y a certainement quelques différences entre la molécule « mouillée » et la molécule cristalline, mais quant à dire que la molécule cristalline se scinde en solutions aqueuses, je ne le puis d'après les résultats Raman que j'ai et que je n'ai pas poursuivis. On pourrait émettre l'hypothèse que le complexe BTK (étudié d'après les conseils de Yeu Ki Heng) n'a peut-être pas la même composition que le complexe BT^2K en solutions aqueuses vue que certaines fréquence de ces deux complexes comparées à celles de TH^2 en solutions *varient en sens inverse* (lorsqu'il y a augmentation pour l'un il y a diminution pour l'autre). La fréquence des oscillations $C=O$ subit une variation dans le même sens, mais elle est un peu plus forte pour le complexe BTK. Si la bande est réellement double, comme on pourrait s'y attendre, il y aurait les oscillations $C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ du groupe acide $-C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$ et

celles du groupe complexe $-C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} B \begin{smallmatrix} \diagdown \\ \diagup \end{smallmatrix}$

On ne peut affirmer que le phénomène suivant : le complexe de Lowry, qu'il soit à l'état aqueux ou bien à l'état cristallin, et le complexe BTK, *conservent* le groupe carboxyle sous sa forme *classique, asymétrique* $-C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$ si telle est celle de

l'acide. Il n'en est probablement pas de même des autres complexes que j'ai étudiés.

Un autre fait est encore certain, c'est que ces deux complexes sont très différents d'un sel neutre alcalin de TH^2 , tel que TK^2 ou bien $TKNa$.

Pour ce qui est de la molécule TK^2 en solution, je la verrais plutôt modifiée par rapport à celle de TH^2 en solution aqueuse. Si la dissymétrie $-C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$ était conservée, il y

aurait une différence de plus de 130 cm^{-1} entre la fréquence des oscillations de la liaison $\text{C}=\text{O}$ de TH^2 en solution et la fréquence du groupe correspondant de TK^2 et de TKNa en solution. Ce recul considérable pourrait plutôt être l'indice de *modifications de structure* de la molécule des sels neutres de TH^2 en solutions aqueuses. Voir aussi la polémique I. Peychès ⁽¹⁾ et C. Sannié et V. Porenski ⁽²⁾. Je poursuis l'étude dans ce domaine.

1. I. Peychès, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 1935, 2, 2195-2209.

2. C. Sannié et V. Porenski, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 1937, t. 4, p. 212 et 880.

TABLEAU XI

Fréquences en cm^{-1} .

											C-C	C-O	H I		H I	CH ^a	CH ^a	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	C=O
AT	sol	267	360	516	591	676	750	833	887	raie	989	1089	1137		1265	1312	1377	1625 1670	1725
BT ^a K	sol		349	506	567	661	726	851	899	945	1106	1089 1104	1166		1246	1293 1353	1391 1437	1598 1657	1740
BT K	sol		349	501	582	696	760	863	901	950	1013	1080	raie		1307	1351		1747	
BT ^a K	cris							867	897	raie	raie ex.	1123	1137 ex.		1251 1227	raie	bde	bde	1740
TK ^a	sol		360	476	496	534	809	848	897		996 ex.	1070	1123		1175	1227	1307 ex.	1353 1400 1423 ex.	1593 1666
TKNa	sol																		
TKNa	cris		380	456			809	848	890		989 ex.	1075	1113	1159	1178	1199	1211	1349	1423
AM			334	400	521	611	652	750	836	887	955	1066	1113		1227	1335 1355	1403 1416	1621 1679	1720

ex. = exaltée.

bde = bande.

MOT FINAL

Les complexes par lesquels nous avons commencé ce travail nous ont amenés à l'étude par effet Raman de deux séries d'individus : d'une part les ions MoO_4^{4-} et WO_4^{4-} et d'autre part les groupes MoO_3 et WO_3 . Il nous a paru intéressant de suivre l'évolution du spectre Raman de MoO_3 et de WO_3 à travers certains de leurs nombreux composés plus ou moins complexes. Nous sommes loin de pouvoir dire le dernier mot concernant les substances que nous avons étudiées. D'autres études sont nécessaires pour étayer nos résultats. Nous nous proposons de continuer les recherches dans ce domaine.

On peut dire que les spectres Raman des molybdates et des tungstates ont un *air de famille* tout en présentant des caractères propres. Quel que soit celui de ces corps étudiés par effet Raman, on retrouve un paquet de raies dont l'une, la raie polarisée, due aux oscillations symétriques de valence du système, a l'aspect d'une raie de l'arc excitateur (arc à vapeur de mercure) dans le cas des corps neutres. Ce paquet diffère d'un corps à l'autre. Quelquefois aussi on note des différences quand on passe d'un état à l'autre du même corps, c'est-à-dire de l'état cristallin à l'état aqueux. On peut ainsi se rendre compte du rôle joué par les molécules d'eau sans toutefois négliger l'action de la maille cristalline sur le spectre Raman. La bande qui accompagne la raie polarisée du paquet Raman semble surtout sensible à l'action des molécules d'eau sur les ions MoO_4^{4-} et WO_4^{4-} ou bien sur les individus MoO_3 et WO_3 . Elle peut disparaître pour laisser place à des raies très nettes et très fines. La bande qui est

du côté de la raie excitatrice présente peut-être bien aussi quelque sensibilité à l'action des molécules d'eau ou bien à celle de la maille dans le cristal. Mais qu'il s'agisse d'ions MoO^{4-} , WO^{4-} ou bien d'individus MoO^3 , WO^3 , leur spectre Raman est *bien défini*.

D'une façon générale, les spectres Raman des molybdates et des tungstates neutres sont moins riches en raies que ceux des autres molybdates et tungstates qui sont des corps résultant d'une association d'individus MoO^3 ou bien WO^3 .

Si les composés du molybdène et ceux du tungstène ont beaucoup de caractères communs et si la disposition générale de leurs spectres Raman est analogue, on note aussi des différences bien nettes. Ainsi :

1° Pour les composés du Tungstène, en passant des solutions aux cristaux, la fréquence symétrique subit une variation > 0 , quand elle ne reste pas stationnaire. Si variation y en a , elle est < 0 pour les composés du molybdène.

2° Les paquets de raies caractéristiques des spectres des composés du Tungstène sont dans la majorité des cas plus riches en raies que ceux des sels du molybdène.

3° Les composés du Tungstène autres que les corps neutres ont une *double fréquence Raman polarisée* ; jamais la fréquence polarisée ne s'est dédoublée sur les spectres des composés du molybdène.

Ces divergences entre les composés des deux éléments : tungstène et molybdène, pourraient être dues au fait que non seulement le poids atomique du tungstène est quasi le double de celui du molybdène, mais encore les deux électrons de valence du tungstène sont dans l'état quantique 6s tandis que l'unique électron de valence du molybdène a pour état quantique 5s.

Au cours de ces travaux nous avons pu constater l'évolution des fréquences du groupement carboxyle : —C=O dont la constitution semble sujette à des variations.

LÉGENDES

FIG. 1. — Spectre Raman du molybdate neutre de sodium : $\text{MoO}_4\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en solution aqueuse. Concentration : $\frac{7}{3}$ de mol.-gr. au litre. Une bande large accompagne la raie polarisée qui est sur tous ces spectres la dernière à droite dans le paquet de raies Raman. Une seule bande entre le paquet et la raie excitatrice 4358 Å.

FIG. 2. — Spectre Raman du molybdate neutre de potassium à l'état cristallin : MoO_4K_2 . Sel anhydre. Deux raies fines et très nettes sont à gauche de la raie polarisée. Comparer avec la fig. 1.

FIG. 3. — Spectre Raman du paramolybdate d'ammonium :



en solution aqueuse. Concentration : $\frac{1}{3}$ de mol.-gr. au litre. Une bande large est à gauche de la raie polarisée. Deux bandes assez intenses et d'autres bandes et raies fines se trouvent entre le paquet et la raie 4358 Å : elles n'apparaissent pas sur la reproduction.

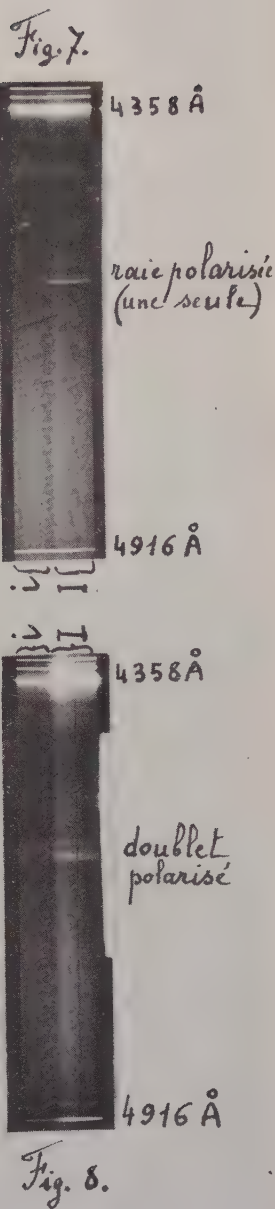
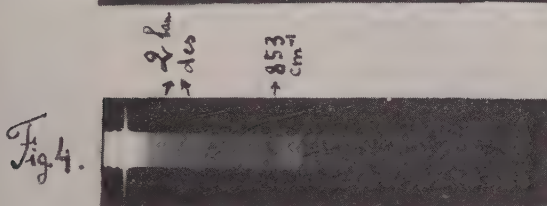
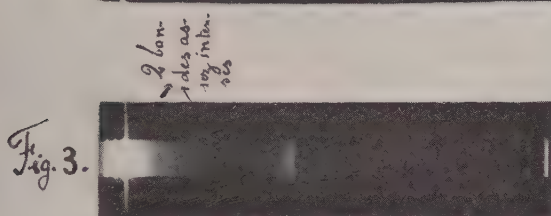
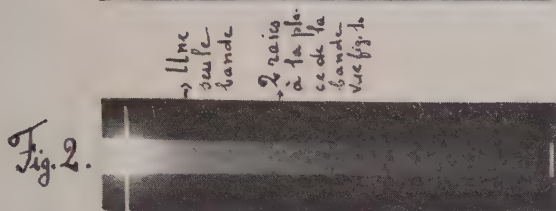
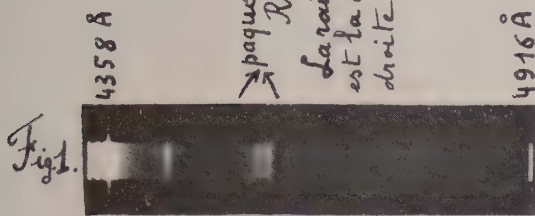
FIG. 4. — Spectre Raman de l'acide métamolybdique : $\text{Mo}_4\text{O}_{13}\text{H}_2$. Titre 1,5 environ. On aperçoit faiblement à gauche la 3^e raie (853 cm^{-1}) du paquet de raies Raman, celle qui semble caractéristique du groupement méta ou tétramolybdique. Le fond continu masque sur le positif le spectre entre le paquet et la raie 4358 Å ; il est analogue à celui de la fig. 3.

FIG. 5. — Spectre Raman du complexe : molybdodimalate d'ammonium : $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{M}(\text{NH}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Concentration : 2 mol.-gr. au litre. Le paquet de raies Raman caractéristique des molybdates y est très intense. Le positif n'a pas bien rendu les nombreuses raies de ce complexe.

FIG. 6. — Spectre Raman de l'acide métatungstique : $\text{W}_4\text{O}_{13}\text{H}_2$. Titre : 0,6 environ. On voit le dédoublement de la raie polarisée.

FIG. 7. — Photographies sur la dépolarisation des raies Raman. Les spectres sont pris séparément avec chacune des radiations *i* et *I*. Substance : tungstate neutre de sodium : $\text{WO}_4\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en solution aqueuse. Une seule raie polarisée.

FIG. 8. — Photographies prises dans les mêmes conditions que celles de la fig. 7. — Substance : métatungstate de sodium : $4\text{WO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ en solution aqueuse. Un doublet polarisé.



Raie excitatrice : 4358 Å

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	7
Historique et abrégé de théories sur l'Effet Raman.....	7
AVANT-PROPOS.....	13
CHAPITRE I. — Technique expérimentale	14
1. Montage utilisé généralement.....	14
2. Spectrographes.....	14
3. Montage pour l'étude de la dépolarisation des raies Raman.....	15
4. Radiations excitatrices.....	15
5. Filtres optiques.....	17
6. Plaques photographiques.....	18
7. Sources de radiation.....	18
8. Réglages.....	18
9. Mesures.....	19
a) Repérage des raies.....	19
b) Dépolarisation des raies.....	19
10. Procédé utilisé pour obtenir le spectre Raman des poudres cristallines.....	20
11. Purifications des produits.....	20
12. Distillations de l'eau.....	21
13. Filtrations.....	22
CHAPITRE II. — Molybdates et Tungstates neutres	24
I. — <i>Sels hydratés à l'état cristallin</i>	24
1. Généralités : a) Solutions aqueuses.....	24
b) Cristaux.....	25
2. Spectre Raman du molybdate neutre de sodium.....	26
3. Spectre Raman du tungstate neutre de sodium.....	27
II. — <i>Sels anhydres à l'état cristallin</i>	29
A. Molybdate neutre de potassium :.....	29
a) Généralités.....	29
b) Spectre Raman des solutions aqueuses.....	30
c) Spectre Raman des cristaux.....	30

	Pages
B. Tungstates neutres anhydres.....	31
1. Tungstate neutre de Strontium.....	31
a) Généralités.....	31
b) Spectre Raman des cristaux.....	33
2. Tungstate neutre de Calcium.....	33
a) Généralités.....	33
b) Spectre Raman des cristaux.....	33
III. — 1. Etude de la dépolariisation des raies.....	34
2. Discussion.....	35
CHAPITRE III.....	43
I. — Paramolybdates.....	43
1. Paramolybdate d'ammonium:.....	43
a) Généralités.....	43
b) Spectre Raman des solutions aqueuses.....	43
c) Spectre Raman des cristaux.....	45
2. Paramolybdate de sodium.....	46
a) Généralités.....	46
b) Spectre Raman des solutions aqueuses.....	46
3. Discussion.....	48
II. — Acide Métabolybdique.....	48
1. Généralités.....	48
2. Spectre Raman.....	49
3. Discussion.....	51
CHAPITRE IV.....	54
I. — Métatungstates.....	54
1. Métatungstate de sodium.....	54
a) Généralités.....	54
b) Préparation.....	54
c) Spectre Raman des solutions aqueuses.....	55
d) Spectre Raman des cristaux.....	56
2. Métatungstate de baryum.....	57
a) Généralités.....	57
b) Spectre Raman des cristaux.....	57
II. — Acide métatungstique.....	58
1. Généralités.....	58
2. Spectre Raman.....	58
3. Discussion.....	59
III. — Paratungstates.....	61
1. Paratungstate de sodium.....	62
a) Préparation.....	62

	Pages
b) Spectre Raman des cristaux.....	62
c) Spectre Raman des solutions.....	63
IV. — Discussion.....	63
CHAPITRE V. — Complexes molybdomalliques	68
I. — 1. Généralités	68
2. Préparations	69
II. — <i>Spectre Raman</i>	69
1. Acide malique.....	69
2. Dimolybdomalate d'ammonium.....	70
3. Molybdodimalate d'ammonium neutre.....	72
4. Molybdodimalate d'ammonium acide.....	74
III. — <i>Discussion</i>	74
CHAPITRE VI. — Complexes tungstatartriques et molybdotar- triques	80
I. — 1. Généralités.....	80
2. Préparations	80
a) Complexes tungstatartriques.....	80
b) Complexes molybdotartriques	81
II. — <i>Spectre Raman</i>	81
III. — <i>Discussion</i>	83
CHAPITRE VII. — Complexes borotartriques	88
I. — <i>Généralités</i>	88
II. — <i>Spectre Raman</i>	91
III. — <i>Discussion</i>	94
MOT FINAL	98

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Radioactivité artificielle.

Vu et approuvé :

Paris, le 5 mai 1942.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

P. MONTEL.

Vu et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

GILBERT GIDEL.

